

METALLKUNDLICHE UND ELEKTROCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE SELEKTIVE, DIE
INTERKRISTALLINE UND DIE SPANNUNGSRISS-
KORROSION VON NiCoPd-LEGIERUNGEN

von

Hermann Kaiser

Erlangen, 1976

METALLKUNDLICHE UND ELEKTROCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE SELEKTIVE, DIE
INTERKRISTALLINE UND DIE SPANNUNGSRISS-
KORROSION VON NiCoPd-LEGIERUNGEN

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur

vorgelegt
von
Hermann Kaiser

Erlangen, 1976

Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	21. 6. 1976
Tag der Promotion :	17. 12. 1976
Dekan :	Prof. Dr. H.J. Schneider
Berichterstatter :	Prof. Dr. H. Kaesche
	Prof. Dr. E. Ilschner

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde, im Jahre 1969 begonnen und ab 1971 im Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen-Nürnberg fortgeführt.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Professor Dr.H.-J.Engell, der diese Arbeit angeregt und stets gefördert hat.

Ganz besonders danke ich Herrn Professor Dr.H.Kaesche für seine wissenschaftliche Betreuung und für die Möglichkeit, die Arbeit an seinem Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik fortzuführen.

Herr Dr.M.Beller unterstützte mich bei der Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung. Die Herren Professor Dr.V.Gerold und Professor Dr.B.Ilschner ermöglichten die röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen; Herr Professor Dr.U.Zwicker war mir mit seinen Mitarbeitern bei der Legierungsherstellung und bei den Mikrosondenuntersuchungen behilflich. Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Ebenso bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffwissenschaften für ihre Hilfe bei der Herstellung des Probenmaterials und der Schliffbilder.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
1.1. Theorie der gleichmäßigen selektiven Korrosion	1
1.2. Lokalisierte Formen der selektiven Korrosion und Spannungsrißkorrosion	3
1.3. Problemstellung und Auswahl der Versuchslegierungen	5
2. <u>Legierungsherstellung</u>	7
3. <u>Konstitution der untersuchten Legierungen</u>	9
3.1. Kenntnisstand	9
3.2. Untersuchungsverfahren	10
3.3. Untersuchungsergebnisse	11
4. <u>Mechanische Eigenschaften</u>	14
4.1. Theoretische Grundlagen	14
4.2. Meßverfahren	15
4.3. Meßergebnisse	15
5. <u>Elektrochemische Eigenschaften und Deckschichtbildung in m/10 Na₂SO₄</u>	17
5.1. Elektrochemische Untersuchungsmethoden	17
5.1.1. Stromspannungskurven	18
5.2. Lichtmikroskopische Untersuchung der Deckschichtbildung von NiPd ₂	21

	Seite
5.3. Elektronenmikroskopische Untersuchung der Deckschicht von NiPd2	23
5.4. Untersuchung der Deckschicht mit Röntgenbeugungsmethoden	24
5.5. Röntgenkleinwinkelstreuung der Deckschicht von Ni-Pd20	25
6. <u>Elektrochemische Eigenschaften in m/10 NaCl</u>	27
6.1. Stromspannungskurven	27
6.2. Potentiostatische Halteversuche und Erscheinungsformen der lokalisierten selektiven Korrosion von NiCoPd2-Legierungen	30
6.2.1. Interkristalline Korrosion	31
6.2.2. Schwammartige Korrosion	33
6.2.3. Lokalisierte Korrosion von plastisch verformten Elektroden	33
6.2.4. Selektive Korrosion der hdP.- ϵ' -Phase nach spontaner Umwandlung	36
6.2.4.1. Morphologie	37
6.2.4.2. Festigkeitseigenschaften	38
6.2.4.3. Chemische Zusammensetzung	38
6.2.5. Die Stromspannungskurve der ϵ' -Phase	39
6.2.6. Strukturelle Gemeinsamkeiten der lokalisierten selektiven Korrosion	41
7. <u>Spannungskorrosionsversuche</u>	47
7.1. Versuchsaufbau	47
7.2. Meßergebnisse an NiCoPd2-Legierungen	48
7.2.1. Stromdichte-Zeit-Kurven	48

	Seite
7.2.2. Dehnungs-Zeit-Kurven	48
7.2.3. Metallographische Untersuchung	49
7.3. Messungen an NiCoPd10-Legierungen	50
7.3.1. Vorversuche in 2 % FeCl ₃	50
7.3.2. Potentiostatische Versuche	51
8. <u>Diskussion der Versuchsergebnisse</u>	
8.1. Gleichmäßige selektive Legierungs- korrosion in saurer Sulfatlösung	53
8.2. Lokalisierte selektive Legierungs- korrosion in saurer Chloridlösung	56
8.3. Spannungsrißkorrosion	60
9. <u>Zusammenfassung</u>	62
10. <u>Anhang</u>	63
11. <u>Literaturverzeichnis</u>	70
12. <u>Tabellen und Bilder</u>	77

1. Einleitung und Problemstellung

1.1. Theorie der gleichmäßigen selektiven Korrosion

Obwohl die meisten metallischen Werkstoffe in Form von Legierungen vorliegen, ist die Theorie der anodischen Auflösung von Legierungen im Vergleich zu den reinen Metallen wenig fortgeschritten. Dies gilt zumal dann, wenn das elektrochemische Verhalten der Legierungskomponenten stark unterschiedlich ist und wenn das Gleichgewichtspotential der edlen Komponente nicht überschritten wird.

Verhältnismäßig einfach zu beschreiben ist dieser Fall bei flüssigen Legierungen, bei denen nach GERISCHER (1) unter diesen Bedingungen nur die unedle Komponente in Lösung geht, während die Konzentration der edlen Komponente ständig zunimmt. Man spricht daher von einer selektiven Korrosion der unedlen Komponente. Voraussetzung für die Aufrechterhaltung des dabei fließenden Stromes der Metallauflösung ist jedoch der Transport dieser Komponente vom Elektrodeninnern an die Elektrodenoberfläche durch Diffusion.

Bei festen Legierungen ist die Volumendiffusion im fraglichen Temperaturbereich sehr stark gehemmt. Wie aber das bekannte Beispiel der Entzinkung von Messing zeigt, sind sie trotz des erschwerten Transports in der Metallphase zur selektiven Auflösung unedler Komponenten befähigt. Im Gegensatz zu den flüssigen Legierungen verändert sich ihre Zusammensetzung bei diesem Vorgang nicht. Vielmehr bildet sich auf der Elektrodenoberfläche häufig eine gleichmäßige, mehr oder weniger poröse Deckschicht aus, die nahezu vollständig aus der edlen Komponente besteht.

Bis heute ist es aber unklar, nach welchem Mechanismus dies geschieht, d.h. welche Teilschritte dabei ablaufen und welcher der geschwindigkeitsbestimmende ist. In der

Literatur werden gegenwärtig drei verschiedene Mechanismen diskutiert:

- a) Der erste dieser Mechanismen, der häufig auch als Wiederabscheidungsmechanismus bezeichnet wird, geht davon aus, daß beide Komponenten einer binären Legierung zunächst gemeinsam in Lösung gehen und daß die edle Komponente in einer Folgereaktion auf der Elektrodenoberfläche wieder abgeschieden wird (2).
- b) Von GERISCHER (1) wurde dagegen angenommen, daß sich zwar die Atome beider Komponenten von den energetisch bevorzugten Gitterabbaustellen (Halbkristallagen) entfernen können, daß aber lediglich die unedlen Atome zum Übertritt in die Elektrolytphase befähigt sind. Die Atome der edlen Komponente sollen dagegen als leicht bewegliche sog. ad-Atome auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert bleiben und können über eine entsprechende Rückreaktion die Halbkristallagen blockieren, so daß der Kristallabbau nach kurzer Zeit zum Stillstand kommen sollte, sofern nicht konkurrierende Reaktionen möglich sind.
Eine derartige konkurrierende Reaktion könnte vor allem bei anodischen Potentialen der direkte Übertritt von unedlen Atomen in die Elektrolytphase darstellen, der Oberflächenleerstellen hinterläßt, aus denen sich neue Halbkristallagen bilden können. Außerdem soll durch diesen Vorgang die Keimbildungsenergie aufgebracht werden, welche den ad-Atomen der edlen Komponente die Bildung von wachstumsfähigen Keimen ermöglicht.
- c) Ein ähnliches atomistisches Modell der selektiven Korrosion wird von PICKERING und WAGNER (2) verwendet. Im Gegensatz zu GERISCHER wird von diesen Autoren aber gezeigt, daß im Falle einer fortwährenden Erzeugung von Doppelleerstellen in der Elektrodenoberfläche die Volumendiffusion nicht mehr vernachlässigbar ist, sondern, ähnlich wie bei den flüssigen Legierungen, geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt sein kann. Die experimentelle Überprüfung dieser Hypothese ist

jedoch schwierig, da unter diesen Umständen, ähnlich wie bei der Hochtemperaturoxydation von edelmetallhaltigen Legierungen (3) bzw. bei der selektiven Auflösung von Legierungen in flüssigen Metallen (4), eine zerklüftete Oberfläche entsteht, die gegenüber der geometrischen Oberfläche stark vergrößert ist. Bei der Untersuchung diesbezüglicher Oberflächen von korrodierten Elektroden mit Hilfe der Beugung von Röntgenstrahlen ergibt sich jedoch, daß als Folge der Auflösung der unedlen Komponente neue, stark verbreiterte Interferenzlinien auftreten. Der Bragg'sche Winkel, unter dem diese Linien erscheinen, entspricht nahezu dem der ungelösten edlen Komponente und nähert sich diesem mit zunehmender Versuchsdauer immer mehr an. Nach der Auffassung von PICKERING und WAGNER (2) ist dies ein Indiz für das Vorliegen einer Interdiffusionszone.

Dagegen wird von SWANN (5, 6, 7, 8) mit Hilfe der elektronenmikroskopischen Feinbereichsbeugung keine kontinuierliche Linienverschiebung beobachtet. Aufgrund der elektronenmikroskopischen Abbildung ergibt sich außerdem, daß die selektive Korrosion in verschiedenen Legierungen feinste Tunnel auszubilden vermag, deren Innenwände mit Kristallen der edlen Komponente bedeckt sind.

1.2. Lokalisierte Formen der selektiven Korrosion und Spannungsrißkorrosion

In vielen Fällen ist die anodische Auflösung von Legierungen mit unterschiedlichem elektrochemischem Verhalten der Komponenten noch komplizierter, da sie nicht unbedingt in Form eines gleichmäßigen Angriffs erfolgt, sondern Gitterfehler wie Korngrenzen und Versetzungen bevorzugen kann (9). Letzteres wird insbesondere dann deutlich, wenn nach einer plastischen Verformung der Elektrode Gleitbänder entstanden sind (9, 10). Unter der gleichzeitigen Einwirkung von Korrosion und mechanischen Spannungen neigen solche Legierungen außerdem zur sog. Spannungsrißkorrosion (SRK), d.h. zu verformungsarmen Brüchen.

Zur Erklärung der SRK dieser Legierungen wird häufig angenommen, daß die Deckschicht, die sich während des Auflösungsprozesses aus der edlen Komponente ausbildet, eine schützende Wirkung ausübt. Unter dem Einfluß einer Schubspannungskomponente können jedoch an der Elektrodenoberfläche Gleitstufen austreten, und bei genügend großer Höhe dieser Gleitstufen und genügend großer Abgleitgeschwindigkeit wird an den Gleitstufen ständig neue Oberfläche dem Elektrolyten ausgesetzt, so daß an diesen Stellen die Legierung mit hoher anodischer Stromdichte in Lösung gehen kann (11, 12).

Aus diesem Modell der SRK, das im wesentlichen auf die Vorstellungen von SWANN und EMBURY (13) zurückgeht, folgt, daß die Gleitstufenhöhe eine entscheidende Größe für die Keimbildung von SRK-Rissen sein muß, da bei ihrer Zunahme, bzw. beim Vorliegen von Grobgleitung, eine Repassivierung der ungeschützten Bereiche immer schwieriger wird.

Im allgemeinen wird angenommen, daß die Tendenz zur Grobgleitung dann zunimmt, wenn eine Legierung entweder

- a) schneidbare Ausscheidungsteilchen
- b) Ordnungseffekte
- c) Strahlenschäden oder
- d) eine niedere Stapelfehlerenergie (SFE)

aufweist (14, 15).

Dabei scheint insbesondere der Zusammenhang zwischen SRK und Punkt d durch die Erfahrung bestätigt zu sein, da in kfz.Cu- bzw. FeCrNi-Legierungen jene Legierungszusätze die Anfälligkeit gegen transkristalline SRK erhöhen, die die SFE dieser Systeme erniedrigen (16).

Andererseits wird aber auch von Untersuchungen berichtet, bei denen kein Zusammenhang zwischen der SRK-Empfindlichkeit und der SFE bzw. der Versetzungsanordnung gefunden wird (17). Insgesamt gesehen müssen daher die in der Literatur zu diesem Problem vertretenen Ansichten als kontrovers bezeichnet werden.

Wie von ENGELL und SPEIDEL (14) dargelegt wurde, kann die Frage nach dem Einfluß der Grobgleitung auf die SRK in der Form eines einwandfreien experimentellen Beweises nur dann entschieden werden, wenn die Untersuchungen an ein und derselben Legierung bei unterschiedlicher Gleitstufenhöhe und gleichen äußeren Bedingungen erfolgen.

Diese Forderungen sind in der Praxis nur schwer zu realisieren. Immerhin können die Untersuchungen von SCHREIBER und ENGELL (18) an neutronenbestrahlten Cr-Ni-Stählen als ein Schritt in diese Richtung aufgefaßt werden.

1.3. Problemstellung und Auswahl der Versuchslegierungen

Mit der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, unter Berücksichtigung der oben genannten Forderungen den Einfluß der SFE auf die SRK zu untersuchen.

Im Prinzip könnte diese Aufgabe dadurch gelöst werden, daß ein binäres Legierungssystem untersucht wird, bei dem

- a) die SFE variabel ist und
- b) die beiden Legierungskomponenten dasselbe elektrochemische Verhalten aufweisen.

Ein ähnlich geartetes Problem liegt auch bei der Frage des Einflusses der SFE auf die Verfestigung von kfz.-Metallen vor. Wie von SEEGER und Mitarbeitern (19) gezeigt wurde, ist in diesem Falle das System NiCo für eine Untersuchung gut geeignet. Aufgrund der Nachbarschaft von Ni und Co im periodischen System der Elemente sind nämlich dort die Legierungseffekte so minimal, daß man die Ni-Co-Legierungen als ein "Metall" ansehen kann. Außerdem kann, wie die Abb.1 zeigt, durch eine Erhöhung der Co-Konzentration die SFE dieses Systems von dem hohen Wert des reinen Ni bis auf sehr kleine Werte an der Phasengrenze kfz./hdP. abgesenkt werden.

Da nun die chemische Verwandtschaft von Ni und Co auch in den Normalpotentialen dieser Elemente zum Ausdruck kommt

$$(E_{\text{Ni/Ni}^{2+}}^{\circ} = -0,25 \text{ V} \text{ und } E_{\text{Co/Co}^{2+}}^{\circ} = -0,277 \text{ V}),$$

sollte das System Ni-Co auch zur Untersuchung des Einflusses der SFE auf die SRK geeignet sein. Es ist jedoch nicht bekannt, daß NiCo-Legierungen zu SRK neigen. Nachdem aber von GRAF und WITTICH (20) gezeigt worden war, daß bereits kleine Zusätze von Au als edler Legierungskomponente genügen, um bei Messing SRK hervorzurufen, lag es nahe, auf ähnliche Weise die NiCo-Legierungen SRK-empfindlich zu machen.

Als edle Komponente wurde für die vorliegende Arbeit Pd ausgewählt, da dessen Normalpotential $E_{\text{Pd/Pd}^{2+}}^{\circ} = +0,98 \text{ V}$ hinreichend weit von den Normalpotentialen des Ni und Co entfernt ist, und da es bei höheren Temperaturen eine vollständige Löslichkeit mit diesen beiden Metallen aufweist. Im übrigen schien durch die Arbeit von GRAF und WIELING (21) bereits nachgewiesen zu sein, daß Ni durch Pd-Zusätze SRK-empfindlich wird.

Andererseits ergab sich durch die Einführung der edlen Komponente Pd aber auch die Notwendigkeit, die selektive Korrosion dieser Legierungen eingehend zu untersuchen.

2. Legierungsherstellung

Zur Durchführung der Untersuchungen wurde eine Reihe von Legierungen erschmolzen, die bei unterschiedlichem Konzentrationsverhältnis c_{Ni}/c_{Co} eine konstante Pd - Konzentration von 2 at. % aufwiesen. Von diesen Legierungen war zu erwarten, daß sie infolge der relativ geringen Pd-Konzentration ähnliche metallphysikalische Eigenschaften aufweisen, wie die binären NiCo-Legierungen, die bereits sehr ausführlich untersucht worden sind (19, 22, 23).

Da andererseits aus den Untersuchungen von GRAF und WIELING (21) bekannt war, daß die SRK-Empfindlichkeit der binären NiPd-Legierungen bei ca. 10 at. % Ni ein Maximum erreicht, wurden in entsprechender Weise zusätzlich einige Legierungen mit Pd-Konzentrationen von 10 bzw. von 20 at. % erschmolzen und überschlägig untersucht.

Als Ausgangsmaterialien wurden Co-Schwamm 99,99 % (+), Ni-Schwamm 99,9985 % (++) und Pd-Schwamm 99,8 % (+++) verwendet. Da die Erschmelzung in Al_2O_3 -Tiegeln in einem Hochvakuum-Induktionsofen aus nicht weiter untersuchten Gründen stets zu Legierungen führte, die bei mechanischer Belastung an den Korngrenzen spröde aufbrachen, wurden sämtliche Legierungen in einem Elektronenstrahl-ofen unter Verwendung von wassergekühlten Cu-Kokillen erschmolzen. Dieses Verfahren führte durchweg zu duktilen Materialien. Die erstarrten Barren wurden bei Raumtemperatur gewalzt oder aber mit einer Hämmermaschine in zylindrische Form gebracht, was in beiden Fällen ein häufiges Zwischenglühen erforderlich machte.

-
- (+) Hoboken / Ges.f.Elektrometallurgie mbH, Düsseldorf
(++) HEK - GmbH, Lübeck
(+++) Degussa

Soweit nicht anders vermerkt, folgte auf die formgebenden Arbeitsgänge ein abschließendes 24-stündiges Rekristallisations- und Homogenisierungsglühen bei 1100°C , wobei sich das Probenmaterial ebenso wie beim Zwischenglühen in Quarz-
gutampullen unter Vorvakuum befand. Im Anschluß an die Glühung wurden die Ampullen unzerstört in H_2O abgekühlt.

Da der Schmelzprozeß nicht zu nennenswerten Materialverlusten führte, wurde auf eine chemische Analyse der Legierungen verzichtet, sämtliche Konzentrationsangaben beziehen sich daher auf die Nominalzusammensetzung. Das Schmelzverfahren birgt aber die Gefahr einer mangelhaften Homogenität der Legierungen in sich. Bei sämtlichen, im Verlaufe dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde ergaben sich jedoch keine Anhaltspunkte für Seigerungen. Eine Zusammenstellung sämtlicher, in dieser Arbeit hergestellter und untersuchter Legierungen gibt Abbildung 11.

3. Konstitution der untersuchten Legierungen

3.1. Kenntnisstand

Wie bereits erwähnt, bilden die Randsysteme des ternären Systems NiCoPd bei hohen Temperaturen lückenlose Mischkristallreihen aus. Bei tiefen Temperaturen tritt jedoch die allotrope Umwandlung des Co in Erscheinung, das sich beim Unterschreiten von ca. 420 °C von der kfz. α -Phase in die hdp. ϵ' -Phase umwandelt. In den Abb. 2 - 4 sind die Randsysteme nach den Angaben von HANSEN und ANDERKO (24) dargestellt, und man erkennt, daß die Umwandlungstemperatur des Co mit steigender Ni- bzw. Pd-Konzentration erniedrigt wird. Bemerkenswert ist das Auftreten einer starken Umwandlungshysterese im System CoPd, die im System CoNi zwar gleichermaßen auftritt (25,26,27,28), in der Darstellung von (24) jedoch nicht berücksichtigt ist, da die dort gezeigte Linie eine Gleichgewichtslinie darstellen soll. Die Ausdehnung des Zweiphasengebietes, in dem sowohl α als auch ϵ' stabil sind, wird durch eine gestrichelte Linie angegeben, da sie infolge mangelhafter Gleichgewichtseinstellung sehr unsicher ist. Normalerweise verläuft nämlich die Umwandlung in Gleichgewichtsferne nach demselben Mechanismus wie bei der allotropen Umwandlung des Co, d.h. martensitisch und dementsprechend ohne weitreichende Diffusion (25, 29).

Da martensitische Umwandlungen mit einer makroskopischen Scherung der Kristalle verbunden sind, kann die α/ϵ' -Umwandlung bei Vielkristallen häufig nicht vollständig ablaufen (30). Daraus folgt, daß man hier allein aus dem Vorliegen eines zweiphasigen Gefüges nicht auf die Existenz eines Zweiphasengebietes schließen kann. Kristallographisch gesehen liegen bei der Kobaltumwandlung besonders einfache Verhältnisse vor, denn es ist

$$\begin{array}{ll} \{111\}_{\alpha} & \parallel \{0002\}_{\epsilon'} \\ \langle 110 \rangle_{\alpha} & \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{\epsilon'}. \end{array}$$

Die Umwandlung selbst kann man sich formal durch eine homogene Scherung auf einer $\{111\}$ - Ebene in $\langle 112 \rangle$ - Richtung erzeugt denken (31), wobei die Stapelfehler des kfz.-Gitters als Keime dienen. Versetzungsmodelle der Co-Umwandlung wurden von SEEGER (32, 33) und anderen angegeben (28).

Ferner ist es für die vorliegende Arbeit wesentlich, daß zwischen den beiden Modifikationen des Kobalts eine sehr geringe Differenz der freien Enthalpie besteht. Nach SEEGER (33) soll die Umwandlungsenthalpie lediglich 60 cal/Mol betragen. Dies ist auch die Größenordnung der bei der plastischen Verformung gespeicherten elastischen Energie, so daß es nicht weiter verwunderlich ist, daß in metastabil kfz.-Legierungen die zur Umwandlung fehlende treibende Kraft durch eine plastische Verformung aufgebracht werden kann (33), oder daß gemäß einem Vorschlag von HOUSKA und Mitarbeitern (34) die Umwandlungstemperatur durch eine plastische Verformung gesenkt wird.

3.2. Untersuchungsverfahren

Zur Bestimmung der Konstitution der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen wurden lichtmikroskopische, elektronenmikroskopische und röntgenographische Methoden angewandt. Bei der metallographischen Präparation für die lichtmikroskopischen Untersuchungen erwies es sich speziell bei den hohen Co-Konzentrationen als notwendig, ein elektrolytisches Polier- bzw. Ätzverfahren anzuwenden, um eine verformungsinduzierte Umwandlung zu vermeiden. Dazu wurde ein alkoholischer, ZnCl_2 und AlCl_3 enthaltender Elektrolyt verwendet, der von THIERINGER und STRUNK (35) angegeben wurde; die Zellspannung betrug 30 V.

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden mit Hilfe eines Diffraktometers durchgeführt, wobei als Strahlung gefilterte Co-K_α -Strahlung verwendet wurde. Die Winkelgeschwindigkeit des Diffraktometers betrug $0,25^\circ/\text{min}$, der Detektor war

ein Szintillationszähler und die Detektorblende hatte eine Öffnung von $0,1^\circ$. Die Messungen erfolgten durchweg an polykristallinen Proben, deren mittlere Korngröße durch eine Wärmebehandlung von ungefähr $5 \text{ min}/900^\circ\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ auf ca. 10μ eingestellt wurde. Bei der Legierung $\text{CoNi}_{24}\text{Pd}_2$ bewirkt die schon von SEEGER (33) beschriebene Korngrößenabhängigkeit der Co-Umwandlung, daß bei einem mittleren Korndurchmesser von 10μ keine Reflexe der hdp. ϵ' -Phase nachgewiesen werden konnten. Aus diesem Grunde wurde hier mit einer mittleren Korngröße von ca. 100μ gearbeitet. Dies kann allerdings zu einer Verfälschung der Intensitäten führen, da die Debye-Scherrer-Ringe in eine größere Anzahl von diskreten Reflexen aufgespalten sein können.

3.3. Untersuchungsergebnisse

Beim Elektropolieren bildet sich speziell bei den Legierungen mit 2 at. % Pd eine Deckschicht aus, die in Abhängigkeit von der Orientierung die einzelnen Körner mehr oder weniger dunkel erscheinen läßt und dadurch das Gefüge entwickelt. Ein typisches Beispiel hierfür zeigt die Abb. 5, die das Gefüge der Legierung $\text{CoNi}_{27}\text{Pd}_2$ darstellt, das durch eine bemerkenswert hohe Häufigkeit von Rekristallisationszwillingen gekennzeichnet ist. Nach Angaben von BERNER und KRONMÜLLER (36) ist dies ein Indiz dafür, daß diese Legierung eine sehr niedrige SFE aufweist.

In der Abb. 6 ist der Einfluß einer plastischen Verformung ($\epsilon = 5\%$) auf dieselbe Legierung dargestellt. Man erkennt, daß die Körner der kfz.-Matrix von parallelen Streifen durchzogen sind, die aufgrund der obigen Überlegungen die verformungsinduzierte hdp.-Phase darstellen müssen.

Wie die Abb. 7 zeigt, bewirkt eine weitere Steigerung der Co-Konzentration auf 74 at. %, daß die Legierung $\text{CoNi}_{24}\text{Pd}_2$ bereits im unverformten Zustand das für die kfz./hdp.-Umwand-

lung typische Widmannstätten'sche Gefüge aufweist, wobei die hdP . ϵ' -Phase offenbar weitgehend deckschichtfrei bleibt und dementsprechend hell erscheint.

Die wesentlichen Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen sind in den Abb. 8 - 10 dargestellt. Sie stehen voll im Einklang mit dem lichtmikroskopischen Befund und beweisen insbesondere, daß Legierungen, deren kfz .-Gitter infolge einer sehr hohen Co-Konzentration instabil ist, durch eine plastische Verformung zum Teil in die hdP .- ϵ' -Phase umgewandelt werden. Bei der Legierung $CoNi_{24}Pd_2$ treten die Reflexe der hdP .- ϵ' -Phase bereits nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf.

Ähnlich wie die Legierungsreihe mit 2 at. % Pd wurden auch die Legierungen mit 10 und 20 at. % Pd und einige binäre Ni-Co-Legierungen untersucht. Die Ergebnisse all dieser Konstitutionsuntersuchungen sind in der Abb. 11 in Form eines isothermen Schnittes bei Raumtemperatur dargestellt. Die gestrichelt eingezeichnete Linie ist dabei als M_s -Linie (Martensite start) aufzufassen und grenzt das Gebiet ab, in dem bei einer mittleren Korngröße von 100μ die α / ϵ' - Umwandlung spontan ablaufen kann. Der Bereich, in dem die Umwandlung durch eine plastische Verformung erzwungen werden kann, wäre sinngemäß durch die M_D -Linie (Martensite Deformation) zu begrenzen. Der Verlauf dieser Linie ist jedoch unbekannt, was im wesentlichen darauf zurückzuführen ist, daß sich sowohl unter dem Lichtmikroskop als auch bei den Röntgenuntersuchungen die Martensitplatten bei starker plastischer Verformung nicht mehr nachweisen lassen.

Aufgrund der Untersuchungen von HESS und BARETT (27), die an binären NiCo-Legierungen durchgeführt wurden, kann man aber annehmen, daß die M_D -Linie nur um wenige at. % in die Richtung höherer Ni- bzw. Pd-Konzentrationen verschoben ist und mit der Gleichgewichtslinie nahezu zusammenfällt.

Eine Bestimmung der SFE wurde an den in dieser Arbeit untersuchten Legierungen nicht vorgenommen, da es als hinreichend

sicher anzusehen ist, daß zumindest in der Legierungsreihe mit nur 2 at. % Pd die SFE eine ähnliche Abhängigkeit von der Co-Konzentration aufweist, wie bei den binären NiCo-Legierungen. Qualitativ wurde dieser Sachverhalt durch elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen bestätigt. Die dazu benötigten dünnen Folien wurden mit Hilfe eines Düsenstrahldünngerätes hergestellt; als Elektrolyt diente ein Gemisch aus einem Teil 60 % HClO_4 und neun Teilen Eisessig, die Zellspannung betrug 30 V. Unter diesen Bedingungen wurden geeignet orientierte Körner sauber poliert, andere Körner überzogen sich dagegen mit einer Deckschicht und entzogen sich dadurch einer Beobachtung. Die Untersuchungen ergaben, daß bei hohen Co-Konzentrationen, d.h. in der Nähe der Phasengrenze kfz./hdP. wie erwartet eine große Anzahl von Stapelfehlern, d.h. von weit aufgespaltenen Partialversetzungen zu beobachten war. Abb. 12 zeigt dies am Beispiel der Legierung $\text{CoNi}_{29,5}\text{Pd}_2$.

4. Mechanische Eigenschaften

4.1. Theoretische Grundlagen

Wie die Untersuchungen von SEEGER und Mitarbeitern (19, 22, 23) zeigen, nimmt an mittelorientierten Einkristallen binärer NiCo-Legierungen die Schubspannung τ_{III} , bei der die thermisch aktivierte Quergleitung von Versetzungen einsetzt, mit abnehmender SFE zu. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich aufgespaltene Versetzungen beim Quergleitprozeß einschnüren müssen (37).

Gleitlinienuntersuchungen zeigen, daß im Bereich I der Verfestigungskurve von CoNi-Einkristallen der Gleitlinienabstand x mit abnehmender SFE kleiner wird (38, 39).

Im Bereich II ist die Zahl n der an die Oberfläche austretenden Versetzungen eine Konstante der Größenordnung 15 bis 30. Im Bereich III, der als einziger von der SFE beeinflusst wird, bündeln sich die einzelnen Gleitlinien zu Gleitbändern und es tritt Quergleitung auf. Die Zahl der elementaren Gleitschritte beträgt hier bei der Legierung NiCo40 einige 10 bis etwa 100 je Gleitlinie (19). Eine Übertragung derartiger Daten auf Elektroden, die mit Deckschichten bedeckt sind, ist aber nach den Untersuchungen von LATANISION und STAEHLE (40) nicht ohne weiteres zulässig.

Über die mechanischen Eigenschaften ternärer CoNiPd-Legierungen liegen bisher offenbar keine Untersuchungen vor. Grundsätzlich ist aber zu erwarten, daß größere Pd-Zusätze aufgrund des Atomradien- und Valenzunterschiedes Anlaß zu typischen Legierungseffekten wie z.B. der Mischkristallverfestigung geben sollten.

4.2. Meßverfahren

In der vorliegenden Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften der NiCoPd-Legierungen dadurch untersucht, daß an vielkristallinen Proben die Spannungs-Dehnungsdiagramme bzw. die Werkstoffkennwerte $\sigma_{0,2}$ und σ_B ermittelt wurden. Die Messungen erfolgten in einer Zugprüfmaschine (Instron, Typ 1114) bei Raumtemperatur und einer Dehngeschwindigkeit von $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Die Abmessungen der Zugproben waren dieselben, wie die Abmessungen der SRK-Proben, die in Abschnitt 7.1 beschrieben sind. Für die Legierungsreihe mit 2 at. % Pd wurde eine einheitliche Korngröße von ca. 120 bis 150 μ eingestellt. Bei den Legierungen mit höherer Pd-Konzentration wurden keine Anstrengungen unternommen, eine einheitliche Korngröße zu erzeugen. Die Korngrößen der Legierungsreihe mit 10 at.% Pd nach der normalen Wärmebehandlung (vgl. S. 8) sind daher in der Tabelle 1 angegeben.

4.3. Meßergebnisse

Die Spannungs-Dehnungsdiagramme der Legierungsreihe mit 2 at.% Pd sind in der Abb. 13 dargestellt. Sie weisen qualitativ dieselbe Abhängigkeit von der Co-Konzentration auf, wie sie von DAVIES und Mitarbeitern (41) für binäre NiCo-Legierungen gefunden wurde, denn die Spannung σ , die für eine bestimmte Dehnung erforderlich ist, nimmt ebenso wie die Zugfestigkeit σ_B mit steigender Co-Konzentration zu. Wegen der Schwierigkeit, die Vielkristallverfestigungskurve aus den Verfestigungskurven von Einkristallen abzuleiten, ist es problematisch, diese Ergebnisse versetzungstheoretisch zu deuten. Eine zusätzliche Schwierigkeit bei der Interpretation dieser Messungen besteht darin, daß bei Legierungen mit metastabil kfz.-Gitter auch die verformungsinduzierte Martensitbildung einen Beitrag zur plastischen Verformung liefern kann (42). Trotzdem ist zu vermuten, daß die beobachtete Auffächerung der Spannungs-Dehnungsdiagramme in Abhängigkeit von der Co-

Konzentration mit der erschwerten Quergleitung in den Legierungen mit niedriger Stapelfehlerenergie zusammenhängt. Außerdem führt der Vergleich mit den Messungen von DAVIES und Mitarbeitern zu dem Schluß, daß ein Zusatz von 2 at.% Pd die mechanischen Eigenschaften von NiCo-Legierungen nicht grundlegend verändert.

Die Spannungs-Dehnungsdiagramme für Legierungen mit 10 at.% Pd sind in der Abb.14 wiedergegeben. Infolge der von dem substitutionellen Legierungselement Pd hervorgerufenen Mischkristallhärtung verlaufen diese Kurven durchweg auf einem höheren Spannungsniveau, wogegen die Auffächerung in Abhängigkeit von der Co-Konzentration bzw. von der SFE verschwindet. Das dabei etwas aus der Reihe fallende Verhalten der Legierung NiPd10 ist lediglich auf deren höhere Korngröße zurückzuführen, da nach der bekannten Hall-Petch-Beziehung (43) die Streckgrenze von Vielkristallen mit zunehmender Korngröße abnimmt.

Die Legierungen mit 10 at. % Pd zeigen demnach ein völlig anderes Verfestigungsverhalten als binäre NiCo-Legierungen. Eine weitere Steigerung des Einflusses der Mischkristallhärte wird erwartungsgemäß bei den Legierungen mit 20 at.% Pd beobachtet.

5. Elektrochemische Eigenschaften und Deckschichtbildung in m/10 Na₂SO₄

Im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit war es erforderlich, das elektrochemische Verhalten der NiCoPd-Legierungen zunächst ohne den Einfluß von äußeren oder inneren mechanischen Spannungen zu untersuchen. Dabei wurde dem Problem der Deckschichtbildung, das für die SRK von ausschlaggebender Bedeutung ist und eine Folge der selektiven Auflösung der unedlen Komponenten Ni und Co darstellt, große Aufmerksamkeit gewidmet. Als Elektrolyt wurde zunächst eine schwefelsaure Na₂SO₄-Lösung verwendet, die infolge der geringen Polarisierbarkeit des SO₄²⁻-Anions übersichtlichere elektrochemische Verhältnisse schafft als Chloridlösungen.

5.1. Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Um das elektrochemische Verhalten der NiCoPd-Legierungen zu charakterisieren, wurden potentiokinetische Messungen der Stromdichte-Potentialkurve ("Stromspannungskurve") durchgeführt. Abb. 15 zeigt das Blockschaltbild der potentiokinetischen Meßanordnung, deren wesentlichster Bestandteil ein elektronischer Potentiostat (Jaissle 100 T - B) ist, der durch einen variablen Stromfluß zwischen der Gegenelektrode und der Arbeitselektrode die Polarisation der letzteren so steuert, daß deren Elektrodenpotential einem vorgegebenen Wert entspricht. Dieser Wert wurde von einem Schrittmotorpotentiometer als Funktion der Zeit geliefert.

Das Elektrodenpotential wurde über einen Impedanzwandler praktisch stromlos registriert, während die Stromdichte als stromproportionale Spannung logarithmiert auf die andere Achse des Koordinatenschreibers gegeben wurde.

Die Meßzelle bestand aus einem handelsüblichen Glasgefäß mit Schliffdeckel und wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf einer Temperatur von $25,0^{\circ}\text{C}$ gehalten. Die Quecksilbersulfat-Bezugselektrode war über einen mit Haber-Luggin-Kapillare versehenen Stromschlüssel in leitender Verbindung mit dem Elektrolyten; die Meßelektrode war meist zylinderförmig und zur Abdichtung der Stromzuführung mit Epoxydharz in ein Glasrohr eingekittet. Die Elektrolytlösungen wurden aus doppelt destilliertem Wasser und analysenreinen Salzen hergestellt, der pH wurde durch den Zusatz von H_2SO_4 auf einen Wert von 2,0 eingestellt und ist aus Vergleichsgründen derselbe wie bei den salzsauren NaCl-Lösungen. Um die Konzentration des Luftsauerstoffs möglichst klein zu halten, wurden die Lösungen mit gereinigtem N_2 dauernd gespült.

5.1.1. Stromspannungskurven

Um eine undefinierte Vorkorrosion zu verhindern, wurden alle Elektroden im Potentialbereich der kathodischen Wasserstoffabscheidung kathodisch geschützt in den Elektrolyten eingesetzt und anschließend in anodische Richtung polarisiert. Die Polarisationsgeschwindigkeit betrug bei den kathodischen Ästen der Stromspannungskurven 2 mV/min , bei den anodischen Ästen $0,3\text{ mV/min}$. Alle Potentialangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode.

Die kathodischen Äste der dabei gemessenen Stromspannungskurven von Ni und von verschiedenen NiPd-Legierungen sind in der Abb. 16 halblogarithmisch dargestellt und entsprechen den Erwartungen, die sich aus der elektrochemischen Kinetik der Wasserstoffabscheidung ergeben. Der potentialunabhängige Diffusionsgrenzstrom der Wasserstoffabscheidung ist mit ca. $5\text{ bis }10\text{ mA/cm}^2$ von derselben Größenordnung, wie er für ruhende, ungepufferte Lösungen desselben pH berechnet werden kann. (Vgl. z.B. die Angaben bei KAESCHE (44).) Bei kleineren kathodischen Strömen zeigen die Kurven in einem verhältnismäßig kleinen Potentialbereich einen linearen Verlauf, die Neigung

$dE/d \log |i|$ stimmt hier mit dem theoretischen Wert von 118 mV für die geschwindigkeitsbestimmende Durchtrittsreaktion der H_2 -Abscheidung befriedigend überein. Ein merklicher Einfluß der Pd-Konzentration auf die Austauschstromdichte der H_2 -Abscheidung wird nicht festgestellt.

Bei den anodischen Ästen wurde danach getrachtet, den Einfluß des Pd durch einen Vergleich mit der Stromspannungskurve des reinen Ni zu ermitteln, die in der Abb. 17 zusammen mit der Kurve der Legierung NiPd₂ dargestellt ist. Für das reine Ni ist es charakteristisch, daß sich beim Erreichen der mit I gekennzeichneten Stromdichte eine poröse Deckschicht aus NiO ausbildet (45, 46). Für das Gleichgewichtspotential der Bildung von NiO gilt gemäß Tabellenwerten:

$$E_I = E_{Ni/NiO}^O - 0,059 \text{ pH} = - 0,01 \text{ V},$$

was mit dem experimentellen Wert $E_I = - 0,025 \text{ V}$ befriedigend übereinstimmt. Der auf das Stromdichtemaximum bei E_I folgende Abfall der Stromdichte zeigt häufig verschiedene Stufen, die man u.U. weiteren Oxidationsreaktionen zuordnen kann. Nach RÄTZER-SCHEIBE und FELLER (46) ist die Natur der Stufe II unklar, während für die Stufe III gelten soll:

$$E_{III} = E_{Ni/Ni_3O_4}^O - 0,059 \text{ pH} = 0,192 \text{ V}.$$

Die eigentliche Passivität des Ni soll erst mit dem Überschreiten des Gleichgewichtspotentials

$$E_{IV} = E_{Ni/Ni_2O_3}^O - 0,059 \text{ pH} = 0,240 \text{ V}$$

erreicht werden; von diesen Werten stimmt E_{III} weniger gut mit den Experimenten überein, während E_{IV} relativ dicht bei dem experimentellen Wert von 0,26 V liegt. Im Bereich der Transpassivität tritt bei dem Potential E_V erneut ein Strom-

dichtemaximum auf, dessen Ursachen noch nicht vollständig geklärt sind (47).

Die Kurve der Legierung NiPd₂ ist im aktiven Bereich der Metallauflösung gegenüber der Kurve des reinen Ni in anodische Richtung geringfügig verschoben und weist eine größere Neigung auf. Bei dem Potential $E_1 = 30$ mV tritt ein erstes, schlecht reproduzierbares Maximum der Stromdichte auf, dem ein zweites Maximum bei $E_2 = 270$ mV folgt. Der Abfall der Stromdichte erfolgt erst bei Potentialen, die weit positiver sind, als die verschiedenen Gleichgewichtspotentiale der Ni-Oxide. Die Passivstromdichte ist wenig konstant und deutlich größer als beim reinen Ni; im Bereich der Transpassivität wird kein Stromdichtemaximum mehr angedeutet.

Der Einfluß des Pd wird noch deutlicher, wenn die Pd-Konzentration weiter erhöht wird. Wie die Abb. 18 zeigt, wird dabei der aktive Bereich der anodischen Stromspannungskurve weiter in anodische Richtung verschoben, die Höhe des Stromdichtemaximums, das zur Erreichung der Passivität überschritten werden muß, nimmt mit zunehmender Pd-Konzentration ab. Ferner wird vermerkt, daß sich die Stromdichte bei sprunghaften Änderungen des Elektrodenpotentials im Bereich der Passivität nur langsam auf einen stationären Wert einstellt.

Der Einfluß des Co auf die Stromspannungskurven ist in der Abb. 19 für Legierungen mit 2 at. % Pd dargestellt, und man erkennt, daß die aktive Metallauflösung mit steigender Co-Konzentration in kathodische Richtung verschoben wird. Außerdem lassen sich bei höheren Co-Konzentrationen die beiden oben beschriebenen Stromdichtemaxima nicht mehr voneinander trennen, und die Passivierungsneigung verschwindet ganz ähnlich wie bei den binären NiCo-Legierungen, bei denen lediglich im Bereich der Transpassivität innerhalb eines engen Potentialbereichs die sog. Sekundärpassivität beobachtet wird (48, 49).

Eine Interpretation der Stromspannungskurven Pd-haltiger Legierungen ist jedoch ohne eine genaue Kenntnis der Vorgänge, die sich an diesen Elektroden abspielen, nicht möglich.

Über diesbezügliche Untersuchungen berichten die folgenden Abschnitte.

5.2. Lichtmikroskopische Untersuchung der Deckschichtbildung von NiPd₂

Bereits der Augenschein zeigt, daß anodisch polarisierte Elektroden der Legierungsreihe mit 2 at. % Pd zunächst eine schwarze Deckschicht ausbilden. Bei den passivierbaren Legierungen, d.h. insbesondere bei der Legierung NiPd₂ verschwindet diese primäre Deckschicht im Passivbereich, um im Bereich der Transpassivität erneut aufzutreten. Eine in situ-Untersuchung der NiPd₂-Elektrode mit Hilfe eines speziellen Lichtmikroskopes, dessen Objektive (Leitz UM) sich durch einen besonders großen Arbeitsabstand auszeichnen, ergab, daß die schwarze Deckschicht nach mehrtägigem Halten bei 750 mV, d.h. im Bereich sehr kleiner Stromdichte, entlang der Korngrenzen der polykristallinen Elektrode aufreißt und vollständig abgelöst wird. Danach erscheint die Elektrode blank, woraus zu schließen ist, daß die primäre, schwarze Deckschicht von einer nicht sichtbaren, sekundären Passivschicht unterwachsen wird.

Bringt man eine derartig passivierte Elektrode wieder auf ein Potential von 330 mV, d.h. in den Bereich des zweiten Stromdichtemaximums, so beobachtet man, daß die einzelnen Körner in Abhängigkeit von ihrer kristallographischen Orientierung mit der Zeit farbig erscheinen und das Spektrum des sichtbaren Lichtes mehrmals durchlaufen (Abb.20).

Wie im Anhang ausführlicher dargelegt wird, handelt es sich bei diesen Farben um Interferenzfarben, die von der Dicke y

der Deckschicht abhängen. Da der Brechungsindex der Deckschicht unbekannt ist, wird in Abb. 21 die Dicke y' einer Luftschicht gleicher Interferenzfarbe (durchfallendes Licht) für die Körner 1, 2 und 3 aus Abb. 20 als Funktion der Zeit angegeben. Sichere Farbangaben können erst ab etwa $t = 30$ min gemacht werden. Innerhalb des Meßbereichs ist $y' \sim t$, wobei dy'/dt für Körner unterschiedlicher Orientierung gleich ist. Da $dy'/dt \sim dy/dt$ ist, muß ein lineares Zeitgesetz des Schichtenwachstums vorliegen. Ferner folgt, daß die Abhängigkeit der Schichtdicke von der kristallographischen Orientierung weniger auf eine Orientierungsabhängigkeit der Metallauflösung zurückzuführen sein sollte, wie sie beim reinen Ni vorliegt (50), sondern auf eine orientierungsabhängige Keimbildung dieser Deckschicht. Tatsächlich kann man auch beobachten, daß Deckschichtreste, die auf der passiven Elektrodenoberfläche zurückgeblieben sind, stets von Interferenzfarben höherer Ordnung umgeben sind und somit als Keime für das Deckschichtwachstum dienen.

Nach längerer Polarisierung im aktiven Bereich verschwinden die Interferenzfarben und die Elektrodenoberfläche erscheint schwarz. Wie Abb. 22 anhand eines Querschliffs zeigt, bleibt dabei auf der Elektrodenoberfläche ein lockeres Reaktionsprodukt zurück. An den Korngrenzen läuft dieser Vorgang geringfügig schneller ab.

Bei den Legierungen NiPd10, NiPd20 und CoPd20 können unter vergleichbaren Bedingungen keine Interferenzfarben nachgewiesen werden. Lediglich das Reflexionsvermögen für Licht nimmt bei diesen Elektroden ab. Eine Ablösung des Reaktionsproduktes im Passivbereich wird ebenfalls nicht beobachtet. Bei der Legierung NiPd10 platzen jedoch nach dem Trocknen verbogene Teile der rissigen Reaktionszone ab, was, ähnlich wie bei galvanischen Niederschlägen, auf innere Spannungen schließen läßt.

Die Reaktionszone der Legierung NiPd20 ist in der Abb. 23 dargestellt. Sie weist ebenfalls eine ziemlich einheitliche

Dicke auf und ist fester, als die Schichten der Legierungen mit geringerer Pd-Konzentration. Mikrohärteeindrücke in diese Schicht werden jedoch von Rissen umgeben und bestätigen somit deren Sprödigkeit. Die Wachstumskinetik dieser Schicht wurde durch eine Vermessung metallographischer Querschliffe untersucht. Abb. 24 zeigt, daß sich dabei im wesentlichen ein lineares Zeitgesetz ergibt. Ähnliche Zonen der selektiven Korrosion werden bei den Co-haltigen Legierungen beobachtet.

Nach sehr langer Versuchsdauer ($t > 100$ h) zeigt aber auch die Legierung NiPd20 interkristalline Korrosion.

5.3. Elektronenmikroskopische Untersuchung der Deckschicht von NiPd2

Eine halbquantitative naßchemische Analyse ergab, daß z.B. bei der Legierung NiPd10 die Reaktionszone aus nahezu reinem Pd besteht. Es schien jedoch wünschenswert, weitere Informationen über die Natur dieser Deckschichten zu erhalten. Speziell bei der Legierung NiPd2 war es möglich, das über die Interferenzfarben kontrollierbare Dickenwachstum der Schicht dann zu unterbrechen, wenn die abgelösten Filme elektronenmikroskopisch durchstrahlbar waren, obwohl diese beim Trocknen spröde zerbrachen. Der in der Abb.25 dargestellten Hellfeldaufnahme von derartigen Bruchstücken kann man entnehmen, daß das Aussehen der Schicht sowohl metallischen Aufdampfschichten als auch stromlos aufgebrachten Pd-Niederschlägen gleicht, die beide aus kleinsten Kristallen bestehen (51, 52). Die zugehörige Feinbereichselektronenbeugung zeigt scharfe, jedoch nicht völlig gleichmäßige Debye-Ringe eines kfz.-Gitters (Abb. 26). Wie im Anhang dargelegt wird, ergibt sich bereits daraus, daß der Durchmesser der hier vorliegenden Kristallite von der Größenordnung 10^2 bis 10^3 Å sein muß. Demnach entsteht auf der Elektrodenoberfläche eine neue Phase aus kleinsten Kristalliten. Die Auswertung des Beugungsdiagrammes ergibt eine Gitterkonstante, die mit 3.63 Å erheblich kleiner ist als die des reinen Pd.

Unter der Voraussetzung, daß bei dünnen Schichten derselbe Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Konzentration besteht, wie in massivem Material, ergibt sich daraus nach den Angaben von PEARSON (53) eine Pd-Konzentration von 25 at. %.

5.4. Untersuchung der Deckschicht mit Röntgenbeugungsmethoden

Während die elektronenmikroskopische Untersuchung in Ermangelung geeigneter Dünnverfahren auf die Untersuchung der Deckschicht von NiPd₂ beschränkt blieb, kann mit Hilfe der Beugung von Röntgenstrahlen die Oberfläche sämtlicher Legierungen vor und nach der Korrosion untersucht werden. Da die experimentellen Details dieser Untersuchungen gleichfalls im Anhang wiedergegeben sind, werden an dieser Stelle nur die Meßergebnisse besprochen, die in den Abb. 27 bis 32 dargestellt sind. Dabei ergibt sich, daß bei der Legierung NiPd₂ nach einer 36-stündigen Polarisation bei 330 mV neue Reflexe auftreten, deren Schwerpunkt mit der berechneten Linienlage des reinen Pd nahezu zusammenfällt. Bemerkenswert ist die starke Verbreiterung dieser Reflexe, die experimentelle Halbwertsbreite des betreffenden (111)-Reflexes beträgt ca. $4,35 \cdot 10^{-2}$ rad.

In ähnlicher Weise werden auch bei den Legierungen NiPd₁₀ und NiPd₂₀ verbreiterte Reflexe beobachtet, die etwa der Linienlage von Pd entsprechen und deren Intensität auf Kosten der Reflexe der unversehrten Legierung als Funktion der Zeit solange zunimmt, bis die Dicke der Deckschicht so groß ist wie die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen (Abb. 28 - 30). Eine Verschiebung der Linienschwerpunkte, wie sie von PICKERING und WAGNER (2) diskutiert wird, tritt bei diesen Untersuchungen jedoch nicht auf.

In einem weiteren Experiment wurde die infolge selektiver Korrosion an Co verarmte Zone eines CoPd₂₀-Einkristalls mit Hilfe des sog. Drehkristallverfahrens untersucht (vgl. Anhang).

In diesem Falle werden neben den diskreten Reflexen dieses Kristalls diskrete Reflexe der Pd-reichen Schicht beobachtet, was entweder auf eine einkristalline Pd-Schicht oder aber auf ein epitaktisches Wachstum von Pd-Kristalliten auf diesem Kristall schließen läßt (Abb. 33).

5.5. Röntgenkleinwinkelstreuung der Deckschicht von NiPd₂₀

Diese Methode spricht auf lokale Unterschiede der Elektrodendichte von Bereichen an, deren Dimensionen sich zwischen einigen $\text{\AA}$ und ca. $10^3 \text{\AA}$ bewegen. Sie eignet sich daher zum Nachweis feinsten Poren (54), oder aber zu der Untersuchung von feindispersen festen Körpern, wie sie z.B. in der Form von Katalysatoren vorliegen (55).

Die Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung erfolgte in einer Apparatur, die von BELLER und GEROLD (56) entwickelt und beschrieben wurde. Dabei wurde eine ca. 15μ dicke Folie aus der Legierung NiPd₂₀ durchstrahlt und die Intensität der Streustrahlung in Schritten von $0,1^\circ$ jeweils 1 min. gemessen. Eine erste Messung an der unversehrten Folie ergab lediglich einen geringen Streuuntergrund, die zweite Messung an derselben Probe erfolgte nach einer fünfstündigen Polarisation in $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 550 mV, die auf beiden Seiten dieser Folie eine ca. 3μ dicke Zone der Entnickelung hervorruft.

Wie aus der Abb. 34 hervorgeht, führt diese selektive Auflösung des Ni zu einer außerordentlich großen Streuintensität I. Bei der im Anhang erläuterten Auftragung von $\lg I$ über dem Quadrat einer dem Streuwinkel proportionalen Größe h ergibt sich keine Gerade, sondern eine Kurve, deren Steigung mit fallendem Streuwinkel zunimmt (Abb. 35).

Daraus ist zu schließen, daß kein einheitlicher Streumassenradius vorliegt, so daß aus der maximalen Steigung allenfalls ein mittlerer Streumassenradius bestimmt werden kann, der ca. $30 \text{\AA}$ beträgt.

Die physikalische Natur dieses Streumassenradius bleibt jedoch unklar, da die Röntgenkleinwinkelstreuung prinzipiell nicht in der Lage ist, zwischen dem Modell eines von Poren durchzogenen Metallschwammes und dem eines Haufwerks von kleinsten Pd-Kristallen zu unterscheiden (55).

6. Elektrochemische Messungen in m/10 NaCl-Lösung

Nachdem die meisten SRK-Experimente an edelmetallhaltigen Legierungen laut Literatur bisher in 2 % FeCl_3 -Lösungen durchgeführt worden sind, erschien es zweckmäßig, in dieser Arbeit ebenfalls Chloridlösungen zu verwenden. Es war daher notwendig, das elektrochemische Verhalten der NiCoPd-Legierungen auch in Gegenwart von Chlorionen durch die Messung von Stromspannungskurven und durch metallographische Untersuchungen an korrodierten Proben zu studieren. Dabei wurde das Korrosionspotential wiederum durch einen elektronischen Potentiostaten vorgegeben, so daß auf das Redoxsystem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ verzichtet werden konnte. Die Chloridkonzentration und der pH der verwendeten NaCl-Lösung wurden jedoch so gewählt (m/10 NaCl/HCl, pH = 2), daß sie der 2 % FeCl_3 -Lösung sehr nahe kamen.

6.1. Stromspannungskurven

Schon bei reinem Ni ist das elektrochemische Verhalten in Cl^- -Lösungen komplizierter als in SO_4^{2-} -Lösungen. Im Aktivbereich äußert sich dies in einer Verschiebung der Tafelgeraden in kathodische Richtung, wobei die Neigung dieser Geraden vermutlich als Folge einer spezifischen Adsorption von Cl^- -Ionen abnimmt (57).

In $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ -Lösungen kommt es zur Ausbildung eines Passivbereichs und zur Bildung von Lochfraß. Wenn aber die Cl^- -Konzentration größer ist als ca. 0,1 n, wird kein Passivbereich mehr beobachtet, und die Lochfraßkorrosion nimmt den Charakter einer nahezu gleichmäßigen Korrosion an (58, 59, 60).

In ähnlicher Weise wurde in der vorliegenden Arbeit bei reinem Ni kein Passivbereich festgestellt. Die mikroskopische Untersuchung ergab jedoch das Vorliegen von Lochfraß in einer Form, wie er von SZKLARSKA-SMIALOWSKA (60) beschrieben wurde.

Wie die Abb. 36 ferner zeigt, verschieben sich die anodischen Äste der Stromspannungskurven binärer NiCo-Legierungen mit steigender Co-Konzentration in kathodische Richtung, wobei ihre Tendenz zur Ausbildung von Tafelgeraden immer geringer wird und der Korrosionsangriff einen gleichmäßigen Charakter hat. Die Ausbildung des Passivbereiches entfällt auch hier.

Gemäß Abb. 37 verschiebt ein Zusatz von 2 bzw. von 4 at. % Pd die Stromspannungskurven von NiPd-Legierungen im Bereich der aktiven Metallauflösung gegenüber der Kurve des reinen Ni in kathodische Richtung. Nach der Ausbildung eines Stromdichtemaximums, das von der Ausbildung einer schwarzen Deckschicht begleitet wird und dessen Höhe mit zunehmender Pd-Konzentration abnimmt, sind diese Legierungen in einem relativ schmalen Potentialbereich gut geschützt. Nach dem Überschreiten eines Durchbruchspotentials E_1 steigt die Stromdichte wieder an, durchläuft ein zweites Maximum und nimmt nach dem Überschreiten eines zweiten Durchbruchspotentials E_2 solange zu, bis sie nach dem Erreichen von ca. $0,1 \text{ A/cm}^2$ nahezu potentialunabhängig wird.

Bei Pd-Konzentrationen zwischen 6 und 20 at. % verschwinden die beiden Stromdichtemaxima, und die Elektroden sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GRAF und WIELING (21) bis zum Erreichen eines Durchbruchspotentials resistent, das mit zunehmender Pd-Konzentration in anodische Richtung verschoben wird (Abb. 37). Vermutlich ist dieses Durchbruchspotential mit dem Potential E_1 bei den Legierungen NiPd2 und NiPd4 identisch, das bei der selektiven Korrosion edelmetallhaltiger Legierungen häufig angetroffen wird, dessen Interpretation aber umstritten ist (1, 61). Bei dem Durchbruchspotential E_2 dieser beiden Legierungen liegt vermutlich ein Lochfraßpotential vor, das bei Pd-Konzentrationen $c_{\text{Pd}} > 6 \%$ verschwindet, da es vom Durchbruchspotential E_1 sozusagen "überholt" wird.

Im Zusammenhang mit der selektiven Auflösung des Ni ist zu beachten, daß bei Potentialen, die edler sind als ca. 750 mV, die Pt-Gegenelektrode von einem dunklen Metallniederschlag

bedeckt wird, der sich durch Ablösen in heißer, konz.HCl und anschließender chemischer Analyse mit Dimethylglyoxim als Pd identifizieren läßt. Damit ist bewiesen, daß in diesem Potentialbereich auch die edle Komponente Pd in Lösung geht. Dies wird auch durch eine Messung an reinem Pd bestätigt, die in Abb. 38 wiedergegeben ist, und die im Einklang mit den Resultaten von HEUMANN und SCHÜRMANN (62,63) zeigt, daß Pd bei ca.700 mV aktiv in Lösung geht. Nach dem Durchlaufen einer kritischen Stromdichte, die nach dem Befund dieser Autoren proportional zur Cl^- -Konzentration sein soll, passiviert sich die Pd-Elektrode und zeigt bei ca. 1350 mV einen neuerlichen Anstieg der Stromdichte, der mit dem von HEUMANN und SCHÜRMANN beschriebenen Anstieg zu einem zweiten Stromdichtemaximum identisch sein dürfte.

Der Einfluß des Co auf die Stromspannungskurven, der im Hinblick auf die Variation der SFE von besonderem Interesse ist, wird in den Abb. 39 und 40 für die Legierungsreihen mit 2 bzw. mit 10 at. % Pd dargestellt.

Bei 2 at. % Pd zeigt sich das erste Stromdichtemaximum, bei dem sich die Elektrode mit einer schwarzen, Pd-reichen Deckschicht überzieht, von der Co-Konzentration nur wenig beeinflußt. Dasselbe trifft auch auf das Durchbruchpotential E_1 zu, wobei jedoch die zweiphasige Legierung CoNi₂₄Pd₂ einen Ausnahmefall darstellt.

Im Potentialbereich zwischen dem ersten Stromdichtemaximum und dem Durchbruchpotential E_1 ist die Stromdichte dagegen sehr stark von der Co-Konzentration abhängig. Daraus folgt, daß die schützende Wirkung der Pd-reichen Deckschicht mit steigender Co-Konzentration stark abnimmt.

Das zweite Maximum der Stromdichte, das bei der Legierung NiPd₂ mit der Bildung einer Passivschicht ähnlich der des reinen Ni in H_2SO_4 zusammenhängen könnte, verschwindet mit zunehmender Co-Konzentration. Dieser Befund ist insofern wenig überraschend, da, wie bereits bei den Messungen in saurer Sulfatlösung dargelegt wurde, die Passivierungsneigung der Ni-Co-Legierungen mit zunehmender Co-Konzentration abnimmt.

Bei den Legierungen mit 10 at. % Pd sind die kathodischen Äste der Stromspannungskurven mit angegeben. Bei diesen tritt neben dem Diffusionsgrenzstrom der H_2 -Abscheidung z.T. der kleinere Diffusionsgrenzstrom der O_2 -Reduktion auf, da die Elektrolytlösung nicht völlig frei von Luft-sauerstoff war. Aus den anodischen Ästen dieser Stromspannungskurven geht hervor, daß das Durchbruchspotential E_1 der selektiven Korrosion mit steigender Co-Konzentration überraschenderweise fällt. Für dieses Verhalten können keine Gründe angegeben werden, da die Ursachen dieses Durchbruchspotentials gegenwärtig ohnehin noch nicht genügend verstanden werden (1, 61).

6.2. Potentiostatische Halteversuche und Erscheinungsformen der lokalisierten Korrosion an NiCoPd2 - Legierungen

Zur Durchführung metallographischer Untersuchungen der Korrosionsmorphologie wurden Versuche angestellt, bei denen die Elektroden mit einer ähnlichen Versuchsanordnung, wie sie für die Messung der Stromspannungskurven verwendet worden war, für eine gewisse Zeit auf einem bestimmten Potential gehalten wurden. Dieses Potential wurde so gewählt, daß es, ähnlich wie bei der Verwendung einer 2 % $FeCl_3$ -Lösung, im Bereich des Stromdichteanstieges lag, der auf das Durchbruchspotential E_2 der selektiven Korrosion folgt. Die Stromdichte wurde bei diesen Experimenten als Funktion der Zeit registriert. Bei den anschließenden metallographischen Untersuchungen wurden einige Erscheinungsformen der lokalisierten selektiven Korrosion festgestellt, die nachfolgend besprochen werden.

6.2.1. Interkristalline Korrosion (IK)

Eine Form der lokalisierten selektiven Korrosion, die in diesem Potentialbereich bei sämtlichen Legierungen mit 2 at. % Pd auftritt, ist die interkristalline Korrosion, die insbesondere an Großwinkelkorngrenzen auftritt, mit geringerer Geschwindigkeit aber auch inkohärenten und kohärenten Zwillingskorngrenzen folgt. Typische Beispiele für dieses Verhalten sind in den Abb. 41 a bis c wiedergegeben.

Diese Untersuchungen ergaben außerdem, daß die Front der IK gleichmäßig in die Elektroden eindringt. Im folgenden wird aber nicht der Abstand ξ dieser Front von der Probenoberfläche, sondern die mittlere Länge $\bar{x}$ des Korrosionsweges längs der Korngrenzen als "Eindringtiefe der IK" bezeichnet. Dabei gilt $\bar{x} = a \cdot \xi$, wobei a ein Umwegfaktor ist, der von der Größe und der Gestalt der Körner abhängt und bei den hier diskutierten Messungen ca. 1,2 beträgt.

In Abb. 42 ist $\bar{x}$ für ein Elektrodenpotential von 85 mV als Funktion der Zeit für verschiedene NiCoPd2 Legierungen aufgetragen. Bei diesem Potential ist die Geschwindigkeit der gleichmäßigen selektiven Korrosion vergleichsweise gering, so daß die Bestimmung von $\bar{x}$ unproblematisch ist. Man erkennt, daß die Meßpunkte, die jeweils das arithmetische Mittel aus ca. 15 Einzelmessungen darstellen, in erster Näherung durch eine Ausgleichsgerade verbunden werden können, deren Steigung $d\bar{x}/dt$ im allgemeinen mit steigender Co-Konzentration zunimmt.

In Abb. 43 ist $\bar{x}(t)$ für die Legierung CoNi39Pd2 mit dem Elektrodenpotential als Parameter aufgetragen. Man erkennt, daß $d\bar{x}/dt$ bei einer Verschiebung des Elektrodenpotentials in anodische Richtung zunimmt. Mit zunehmender Versuchsdauer ist jedoch eine Tendenz zur Abweichung vom linearen Verhalten festzustellen. Diese Abweichung kann damit erklärt werden, daß die potentiostatische Außenschaltung lediglich das Elektrodenpotential an der Oberfläche stabilisiert,

während sich in den Spalten der IK infolge eines Ohm'schen Spannungsabfalls nach

$$E = -\frac{1}{\sigma} \bar{x} i_{KG}$$

ein kathodischeres Elektrodenpotential E einstellen muß, wodurch $\bar{x}/dt$ sinkt. (σ = Elektrolytleitfähigkeit, i_{KG} = wahre Stromdichte an der Korngrenze). Vernachlässigt man jedoch diese Komplikation, so kann man nach der Beziehung

$$\frac{d\bar{x}}{dt} \text{ [mm/Jahr]} = 3,267 \frac{1}{z} \frac{M \text{ [g/Mol]} i_{KG} \text{ [mA/cm}^2\text{]}}{\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}}$$

die wahre Stromdichte i_{KG} an den Korngrenzen abschätzen. Dabei ist M das Molgewicht, ρ die Dichte der Legierung und z die elektrochemische Wertigkeit. Diesbezügliche Werte von i_{KG} sind in der Tabelle 2 dargestellt und erweisen sich ca. um den Faktor 10 größer, als die auf die geometrische Probenoberfläche bezogenen scheinbaren Stromdichten, die den experimentellen Stromspannungskurven entnommen werden können.

Die Geschwindigkeit der IK an den Zwillingskorngrenzen kann mit der hier beschriebenen lichtmikroskopischen Methode nicht sicher gemessen werden, da Zwillingskorngrenzen keinen Korrosionspfad darstellen, der kontinuierlich über mehrere Körner hinweg verläuft. Häufig werden jedoch Körner beobachtet, bei denen die Zwillingsgrenzen noch nicht vollständig aufgelöst sind (s. Pfeil in Abb. 41 c), während die Korrosion der Großwinkelkorngrenzen bereits um mehrere Korndurchmesser weiter fortgeschritten ist. Daraus ist zu schließen, daß zumindest die Korrosion der kohärenten Zwillingsgrenzen langsamer erfolgt, als die der Großwinkelkorngrenzen. Die Tatsache, daß kohärente Zwillingsgrenzen überhaupt aufgelöst werden, ist insofern bedeutsam, als diese eine wesentlich einfachere Struktur als Großwinkelkorngrenzen besitzen, so daß ihre Energie lediglich ca. 5 % der Energie einer Großwinkelkorngrenze beträgt. Daraus ist zu schließen, daß die Korngrenzenergie einen merklichen Einfluß auf $d\bar{x}/dt$ ausübt.

6.2.2. Schwammartige Korrosion

Wie aus der Abb. 41 b hervorgeht, weist die Leg. NiPd₂ auch bei hoher lichtmikroskopischer Vergrößerung außer der IK keine weitere Form der lokalisierten Korrosion auf. Während dies auch für die Co-arme Legierung NiCo₂₀Pd₂ zutrifft, wird bei höheren Co-Konzentrationen neben der IK ein schwammartiger Korrosionsangriff beobachtet, der in der Abb. 41 d am Beispiel der Legierung CoNi_{29,5}Pd₂ vorgestellt wird. Der Schwamm weist keine einheitliche Reaktionsfront auf, und seine durchschnittliche Eindringtiefe ist weit geringer als die der IK. Er kann jedoch auch tief innerhalb der Elektrode seinen Ausgangspunkt von bereits korrodierten Korngrenzen nehmen. Ähnliche Erscheinungen wurden von A. HONKASALO (64) an austenitischen Cr-Ni-Stählen mit niedriger SFE gefunden, die im aktiven Zustand in Gegenwart von Cl⁻-Ionen korrodiert wurden. Eine Deutung dieser Erscheinungen konnte vom Verfasser jedoch nicht gegeben werden. Für die vorliegenden Legierungen wird dagegen im Abschnitt 6.2.6. eine Erklärung für diese Form der lokalisierten Korrosion vorgeschlagen.

6.2.3. Lokalisierte Korrosion von plastisch verformten Elektroden

Wie bereits im Abschnitt 1.2 vermerkt wurde, kann die selektive Korrosion auch die Gleitbänder von plastisch verformten Elektroden bevorzugt auflösen. Diese Möglichkeit ist von großem Interesse im Zusammenhang mit SRK-Versuchen, da bei diesen die Elektroden sowohl während der Belastungsdehnung als auch während der Korrosionseinwirkung (infolge der Abnahme des tragenden Restquerschnitts) plastisch verformt werden. Sie wurde daher vor den eigentlichen SRK-Versuchen untersucht. Zu diesem Zweck wurden bei dem Potential von 85 mV potentiostatische Halteversuche an den Elektroden NiCo₂₀Pd₂, CoNi₃₄Pd₂ und CoNi_{29,5}Pd₂ durchgeführt, die jeweils vor dem

Korrosionsversuch in einer Zugprüfmaschine (Instron, Typ 1114) bei Raumtemperatur plastisch verformt worden waren. Während der Korrosionsversuche wurde die auf die geometrische Oberfläche bezogene scheinbare Stromdichte als Funktion der Zeit gemessen, und nach den Versuchen wurden die Elektroden wiederum anhand ungeätzter Querschliffe metallographisch untersucht.

Die Ergebnisse der Stromdichte-Zeit-Messungen sind in den Abb. 44 mit der Dehnung ϵ als Parameter dargestellt. Diesen Kurven kann man entnehmen, daß die Stromdichte der unverformten Elektroden ($\epsilon = 0$) nach der Potentialvorgabe Werte annimmt, die weit höher sind, als die entsprechenden Werte der quasistationären Stromspannungskurve. Infolge der Pd-Anreicherung an der Elektrodenoberfläche sinkt die Stromdichte im Verlauf von ca. 1 h auf einen nahezu stationären Wert ab. Dieser nimmt mit steigender Probendehnung während der vorausgegangenen plastischen Verformung zu, und zwar umso mehr, je höher die Co-Konzentration der Legierung ist.

Unmittelbaren Aufschluß über die Ursachen dieses Stromdichteanstieges erhält man aus den in den Abb. 45 - 52 dargestellten Schliffbildern. Diese zeigen, daß die plastisch verformte Legierung $\text{NiCo}_{20}\text{Pd}_2$ nach einer Dehnung von 10 % neben der IK erste Anzeichen einer zusätzlichen lokalisierten Korrosion im Korninnern aufweist. Bei einer Dehnung von 50 %, die zu einer beginnenden Brucheinschnürung führt, erfüllt diese Korrosion die gesamten Körner und ist dabei offensichtlich auf die Gleitbänder der Kristalle lokalisiert.

Sehr ähnlich läßt sich der Korrosionsangriff der verformten Legierung $\text{CoNi}_{34}\text{Pd}_2$ beschreiben, er gleicht allerdings schon nach einer Dehnung von 10 % dem der bis zur beginnenden Brucheinschnürung verformten Legierung $\text{NiCo}_{20}\text{Pd}_2$. Wird dagegen die Legierung $\text{CoNi}_{34}\text{Pd}_2$ bis zur beginnenden Brucheinschnürung verformt ($\epsilon = 85\%$), so kann mit dem Lichtmikroskop

die Lokalisierung des Korrosionsangriffs auf Gleitbänder nicht mehr aufgelöst werden, und man beobachtet eine einheitliche, grau erscheinende Reaktionszone. Die zugehörige Reaktionsfront ist ziemlich eben, und es wird keine voraussiehende IK mehr beobachtet, obwohl die Eindringtiefe der Reaktionsfront nach 37 h mit ca. 215 μ merklich kleiner ist, als die Eindringtiefe der IK dieser Legierung im unverformten Zustand unter sonst gleichen Bedingungen.

Bei der Legierung CoNi29,5Pd2 ergibt sich nach der geringen plastischen Verformung von 2 % außer IK wieder die im Abschnitt 6.2.2. beschriebene schwammartige Korrosion. Ein Vergleich mit der unverformten Legierung zeigt jedoch, daß die Geschwindigkeit, mit der diese Form der lokalisierten Korrosion in das Innere der Elektrode fortschreitet, größer geworden ist.

Nach einer plastischen Dehnung von 7 % eilt der Zone der schwammartigen Korrosion nicht nur die IK, sondern auch eine auf kristallographische Ebenen lokalisierte Korrosion voraus. Der Abstand zwischen diesen Ebenen ist jedoch zu groß, als daß eine Korrosion von Gleitbändern vorliegen könnte. Es muß vielmehr eine bevorzugte Korrosion von dünnen Platten der verformungsinduzierten hdP. ϵ' -Phase oder aber der Grenzfläche kfz./hdP angenommen werden.

Besonders deutlich wird dies bei der Untersuchung der Legierung CoNi27Pd2, bei der nach einer plastischen Dehnung von 10 % die Existenz von ϵ' -Platten bereits experimentell nachgewiesen ist. (Abb. 52). Die schwammartige Form der lokalisierten Korrosion tritt hier in den Hintergrund.

6.2.4. Selektive Korrosion der ϵ' -Phase nach spontaner Umwandlung

Im Zusammenhang mit der bevorzugten Korrosion der verformungsinduzierten ϵ' -Martensitplatten erschien es nützlich, die Untersuchungen auf die spontan umwandelnde Legierung $\text{CoNi}_{24}\text{Pd}_2$ auszudehnen, da die Martensitplatten dort größer sind und daher besser beobachtet werden können. Dabei war im Hinblick auf die IK das elektrochemische Verhalten der kfz./hdP.-Phasengrenze von besonderem Interesse. Diese stellt eine kohärente Grenzfläche niederer Energie dar, welche bei so tiefen Temperaturen gebildet wird, daß sie praktisch frei von Segregationserscheinungen sein müßte. Im übrigen dürften diese Untersuchungen ein kritisches Experiment zur Frage des Volumendiffusionsmechanismus der Legierungskorrosion im Sinne von ORIANI (65) darstellen, der vorgeschlagen hat, Legierungen zu verwenden, bei denen durch rasches Abschrecken ein ungeordneter Zustand eingefroren werden kann, während im Gleichgewicht ein geordnetes Gitter vorliegt. In diesem Falle sollte der Volumendiffusionsmechanismus der selektiven Korrosion eine Gleichgewichtseinstellung ermöglichen, die sich röntgenographisch durch das Auftreten von Überstrukturreflexen bemerkbar machen müßte.

Bei den NiCoPd-Legierungen muß beim Vorliegen des Volumendiffusionsmechanismus innerhalb der Interdiffusionszone eine erhöhte Pd.-Konzentration vorliegen. Da Pd ähnlich wie Ni die kfz.-Phase dieser Legierungen stabilisiert, müßte daher das hdP.-Gitter bei einer geringen Erhöhung der Pd-Konzentration in das kfz.-Gitter "umklappen", so daß eine bevorzugte Auflösung der ϵ' -Phase nach kurzer Zeit zum Stillstand kommen sollte.

6.2.4.1. Morphologie

Abb. 53 a - d zeigt jedoch, daß neben den Korngrenzen der kfz.-Phase nicht etwa die Grenzflächen zwischen der kfz.- und der hdP.-Phase bevorzugt aufgelöst werden, sondern die hdP.-Phase selbst. Aus den oben erwähnten Gründen ist daher ein Volumendiffusionsmechanismus der selektiven Korrosion hier wenig wahrscheinlich.

Die im Abschnitt 6.2.2. beschriebene schwammartige Form der lokalisierten Korrosion ist dagegen auffallenderweise verschwunden.

In den Martensitplatten schreitet die Angriffsfront der Korrosion umso schneller fort, je anodischer das Elektrodenpotential gewählt wird (vgl. Abb. 53). Die mittlere Eindringtiefe $\bar{x}$ dieser Reaktionsfront wurde auf metallographischem Wege gemessen; die Ergebnisse bei den Elektrodenpotentialen von 75, 35, 15 und -5 mV sind in der Abb. 54 als Funktion der Zeit dargestellt. Aus dieser Abbildung geht hervor, daß mit befriedigender Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen der mittleren Eindringtiefe $\bar{x}$ der Reaktionsfront und der Versuchsdauer besteht. Ein Vergleich mit den Abb. 42 und 43 lehrt, daß die Geschwindigkeit der Reaktionsfront in den Martensitplatten $d\bar{x}/dt$ von derselben Größenordnung ist, wie die Geschwindigkeit $d\bar{x}/dt$ der IK. Aus der Abb. 53 a geht außerdem deutlich hervor, daß die ϵ' -Phase bei verhältnismäßig unedlen Elektrodenpotentialen nicht vollständig aufgelöst wird, da sich die Korrosion unter dem Lichtmikroskop lediglich in einer Graufärbung äußert. Diese Graufärbung erscheint umso heller, je weiter das Elektrodenpotential in kathodische Richtung verschoben ist und je weiter die Reaktionsfront in das Innere der Elektrode eingedrungen ist, wobei letzteres auf die Ausbildung eines Potentialgradienten zurückzuführen sein dürfte. Bei höherer lichtmikroskopischer Vergrößerung wird außerdem deutlich, daß die Graufärbung sehr heterogen sein kann, da sich häufig angegriffene und nicht angegriffene Bereiche abwechseln. In diesen Fällen muß der Transport des Elektrolyten an die Reaktionsfront außerhalb der Schliffebene erfolgt sein.

6.2.4.2. Festigkeitseigenschaften

Im Zusammenhang mit der SRK von metastabil kfz.-Legierungen sind auch die Festigkeitseigenschaften der korrodierten ϵ' -Phase von Interesse. Diese konnten an den vorliegenden, heterogenen Vielkristallen lediglich mit Hilfe von Mikrohärte-eindrücken untersucht werden. Dabei ergab sich, daß die Mikrohärte der ϵ' -Phase infolge der Korrosionseinwirkung stark abnimmt, und zwar umso mehr, je anodischer das Elektrodenpotential während des Korrosionsversuchs ist. Die diesbezüglichen Meßergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Außerdem ist unter dem Lichtmikroskop zu beobachten, daß die Härteeindrücke Risse erzeugen, so daß der Korrosionsangriff auch zu einer gewissen Versprödung der ϵ' -Phase führt.

6.2.4.3. Chemische Zusammensetzung

Zusätzliche Erkenntnisse über die Natur des Korrosionsangriffs der ϵ' -Phase ergeben sich mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Die Untersuchungen erfolgten an be-dampften metallographischen Querschliffen von Proben, die jeweils ca. 96 h bei den Potentialen von -5, 15 und 35 mV korrodiert worden waren. Diese wurden relativ zum Elektro-nenstrahl so verschoben, daß die Analyse längs einer Linie erfolgte, welche einige der korrodierten Martensitplatten nahezu senkrecht schnitt ("line scan").

Die dabei gemessenen Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung sind in Abb. 56 am Beispiel der bei 35 mV korrodierten Probe für alle drei Legierungskomponenten als Funktion einer Ortskoordinate dargestellt. Die entsprechen-de Spur des Elektronenstrahles ist im zugehörigen Schliff-bild deutlich sichtbar. Wie man sieht, nehmen die Intensitäten der unedlen Komponenten Ni und Co innerhalb der kor-rodierten Martensitplatten ab, während die des edlen Pd erstaunlicherweise zunimmt, obwohl das Pd bestenfalls nicht aufgelöst wird.

Wie im Anhang gezeigt, wird durch diesen Intensitätsverlauf eine höhere Pd-Konzentration nur vorgetäuscht. In Wirklichkeit bleibt die Pd-Konzentration konstant, während die Konzentrationen von Ni und Co noch geringer sein müssen, als dies von dem formalen Konzentrationsmaßstab angezeigt wird.

Das eigentlich Überraschende an diesen Messungen ist aber die Tatsache, daß die durch die Korrosion hervorgerufenen Intensitätsunterschiede mit steigendem Elektrodenpotential, d.h. in der Reihenfolge -5, 15 und 35 mV zunehmen. Dieser Befund ist nicht ohne weiteres mit der Vorstellung von einer gleichmäßigen selektiven Korrosion der ϵ' -Phase in Einklang zu bringen, bei der -unabhängig vom Elektrodenpotential- lediglich die edle Komponente zurückbleiben sollte. Wie im Abschnitt 6.2.6. gezeigt wird, dürfte die betreffende Potentialabhängigkeit aber damit zusammenhängen, daß anstelle der gleichmäßigen selektiven Korrosion eine lokalisierte selektive Korrosion der ϵ' -Phase vorliegt.

6.2.5. Die Stromspannungskurve der ϵ' -Phase

Wie die Untersuchungen sehr deutlich erkennen lassen, ist eine Interpretation der im Abschnitt 6.1. besprochenen Stromspannungskurven der Legierungsreihe mit 2 at. % Pd zusätzlich durch die Tatsache erschwert, daß verschiedene Spielarten der lokalisierten Korrosion mit ihren Teilströmen zu der scheinbaren Stromdichte beitragen, die auf die geometrische Oberfläche der Elektroden bezogen ist. Ganz besonders deutlich wird dies bei der heterogenen Legierung CoNi₂₄Pd₂, deren Stromspannungskurve, wie bereits erwähnt, eine gewisse Sonderstellung einnimmt.

Nachdem inzwischen gezeigt wurde, daß sich die ϵ' -Phase wesentlich schneller auflöst als die kfz.-Matrix, wird diese Sonderstellung der heterogenen Elektrode verständlich, denn für ihre Stromspannungskurve $i(E)$ muß gelten:

$$i(E) = i_{\alpha}(E) (1 - F_{\epsilon'}) + i_{\epsilon'}(E) F_{\epsilon'}$$

wobei $F_{\epsilon'}$ der Flächenanteil der $\text{hdP}.\epsilon'$ -Phase ist und die IK vernachlässigt wird. Grundsätzlich sind Stromspannungskurven von heterogenen Elektroden also wenig aussagekräftig, solange man nicht die Stromspannungskurven der einzelnen Gefügebestandteile samt ihrer Flächenanteile kennt.

Von besonderem Interesse ist im vorliegenden Zusammenhang die Stromspannungskurve der ϵ' -Phase. Ihre unmittelbare Bestimmung ist infolge der Unvollständigkeit der α/ϵ' Umwandlung jedoch nicht ohne weiteres möglich. Eine Berechnung dieser Stromspannungskurve $i_{\epsilon'}(E)$ ist dagegen mit Hilfe der oben angegebenen Beziehung möglich, wenn es gelingt, die Stromspannungskurve $i(E)$ ein und derselben Legierung sowohl mit rein kfz.-Struktur als auch mit gemischt kfz./hdP-Gefüge zu messen und zusätzlich den Flächenanteil $F_{\epsilon'}$ zu bestimmen. Alle Versuche, diese Gefügestände unter Ausnutzung der Umwandlungshysterese durch das Abkühlen metastabiler kfz.-Legierungen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs zu erzeugen (vgl. auch 66), schlugen jedoch fehl. Aus diesem Grunde wurde die Stromspannungskurve der Legierung CoNi27Pd2 vor und nach einer verformungsinduzierten Umwandlung gemessen, die durch eine plastische Dehnung um 10 % hervorgerufen wurde. Diese Messungen ergeben, daß der kathodische Ast der Stromspannungskurve durch die verformungsinduzierte Umwandlung nicht beeinflusst wird. Abb. 55 zeigt, daß dies auch im Bereich der anodischen Metallauflösung bis zum Erreichen des ersten Stromdichtemaximums der Fall ist, das in Abschnitt 6.1. mit der Ausbildung einer Pd-reichen Deckschicht in Zusammenhang gebracht wurde. Nach diesem Stromdichtemaximum ist jedoch die Stromspannungskurve der zweiphasigen Legierung deutlich in kathodische Richtung verschoben. d.h. sie verläuft ähnlich wie die Kurve der Legierung CoNi24Pd2 .

Das gesuchte Flächenverhältnis $F_{\alpha} / F_{\epsilon'}$ der beiden Phasen in der heterogenen Elektrode kann im Prinzip mit den Methoden der quantitativen Metallographie bestimmt werden. Infolge der feinlamellaren Struktur der verformungsinduzierten hdP.-Phase läßt dieses Vorgehen jedoch einige Schwierigkeiten erwarten. Alternativ dazu kann aber auch die röntgenographische Bestimmung der Volumanteile $V_{\alpha} / V_{\epsilon'}$ herangezogen werden, die sich nach dem Prinzip von DELESSE (67) wie die jeweiligen Flächenanteile verhalten, d.h. es gilt

$$V_{\alpha} / V_{\epsilon'} = F_{\alpha} / F_{\epsilon'}$$

Diese röntgenographische Bestimmung von $V_{\alpha} / V_{\epsilon'}$ erfolgt nach AVERBACH und COHEN (68) aus der integralen Intensität geeigneter Reflexe der kfz. und der hdP.-Phasen und ist im Anhang eingehend beschrieben. Die Messungen ergeben, daß im vorliegenden Fall $F_{\alpha} = 61 \%$ und $F_{\epsilon'} = 39 \%$ beträgt. Damit kann die Stromspannungskurve der ϵ' -Phase punktweise berechnet werden. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abb. 55 mit eingezeichnet (ausgezogene Kurve) und man erkennt, daß die Stromdichte der ϵ' -Phase nach dem Überschreiten von ca. 0 mV etwa um den Faktor 10 größer ist, als die der kfz.-Phase.

6.2.6. Strukturelle Gemeinsamkeiten der lokalisierten selektiven Korrosion

Wie bereits im Abschnitt 6.2.2. betont wurde, ist das Auftreten einer als schwammartig bezeichneten Form der lokalisierten Korrosion besonders rätselhaft. Offenbar wird diese durch eine hohe Co-Konzentration und durch eine plastische Verformung begünstigt, während sie in der Legierung CoNi₂₄Pd₂ nach einer spontanen kfz./hdP.-Umwandlung, bei der Stapelfehler des kfz.-Gitters die Keime darstellen, verschwindet.

Diese Beobachtungen führen zu dem Verdacht, daß zwischen der schwammartigen Korrosion und der Anwesenheit von Stapelfehlern bzw. von aufgespaltenen Versetzungen ein Zusammenhang bestehen könnte.

Um diese Vermutungen zu überprüfen, wurden dünne Folien aus der Legierung CoNi₂₉,5Pd₂ unter denselben Bedingungen (n/10 NaCl, pH = 2,0 und potentiostatisch vorgegebenes Potential von 85 mV) 15 Minuten korrodiert und daran anschließend im Elektronenmikroskop (Elmiskop I a) bei 100 kV durchstrahlt. Auf eine Kontrolle derselben Folien vor der Korrosion mußte verzichtet werden, da sich die Präparate dabei mit einer Kontaminationsschicht überziehen, die den anschließenden Korrosionsversuch behindert. Durch einen Vergleich mit anderen, unkorrodierten Folien konnte die Auswirkung des Korrosionsversuchs jedoch eindeutig identifiziert werden. Typische Ergebnisse dieser Untersuchung werden in der Abb. 57 a - d mitgeteilt. Dabei zeigt das Bild a zwei durch eine Korngrenze getrennte Körner in einer vermutlich bei der Präparation leicht deformierten Folie. Im unteren Korn erkennt man zahlreiche Stapelfehler und, als Folge des Korrosionsversuchs, eine große Anzahl kleinster Löcher, die perlschnurartig längs dieser Stapelfehler aufgereiht sind.

Bild b zeigt, daß das obere Korn so orientiert ist, daß der typische Stapelfehlerkontrast verschwindet, während zahlreiche Versetzungen in koplanarer Anordnung sichtbar werden. Die von der Korrosion hervorgerufenen Löcher sind hier wesentlich größer. Man erkennt daher, daß die Löcher, die einen nahezu quadratischen Querschnitt aufweisen, alle gleich orientiert sind. Dies läßt darauf schließen, daß die Kanten der Löcher mit kristallographischen Richtungen zusammenfallen, wobei ihre Ecken stets auf den Schnittgeraden von Gleitebene und Folienoberfläche liegen. Ferner kann man erkennen, daß in den Löchern ungelöstes Material zurückbleibt, dessen Struktur der abgelösten Deckschicht der Le-

gierung NiPd₂ gleicht und das vermutlich ebenso aus kleinsten, Pd-reichen Kristallen besteht, die als Folge einer selektiven Korrosion übriggeblieben sind. Die Korngrenze selbst zeigt an dieser Stelle keine Anzeichen einer bevorzugten Auflösung. An anderen Folien konnte aber auch die Korrosion von Korngrenzen elektronenmikroskopisch beobachtet werden. Die Bilder c und d zeigen die Ausbildung von Löchern in dickeren und dementsprechend schlechter durchstrahlbaren Bereichen. In Bild c kann man erkennen, daß sich das Loch an einem Stapelfehler ausgebildet hat, während in Bild d die Folie so dicht ist, daß außer den Löchern keine strukturellen Einzelheiten mehr erkennbar sind. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen ergeben somit, daß die schwammartige Form der lokalisierten Korrosion aus einer Vielzahl derartiger Löcher besteht, deren Bildung in einem engen Zusammenhang mit dem Auftreten von Stapelfehlern steht.

Nach einer stärkeren plastischen Verformung liefert die elektronenmikroskopische Untersuchung von dünnen Folien relativ unübersichtliche Ergebnisse, die hier nicht weiter diskutiert werden, da bereits durch lichtmikroskopische Untersuchungen belegt ist, daß der Korrosionsangriff den Gleitbändern folgt. Besonders bemerkenswert ist jedoch der Korrosionsangriff der Legierung CoNi₃₄Pd₂ nach extremer Verformung, der dem der hP.- ϵ' -Phase so sehr gleicht, daß sich die Frage erhebt, ob dieser nicht ebenfalls auf eine hohe Dichte von aufgespaltenen Versetzungen bzw. von Stapelfehlern zurückzuführen ist.

Von reinem Co ist seit langem bekannt, daß die martensitische ϵ' -Phase Stapelfehler in extrem hoher Dichte aufweist (69, 70), wobei man u.a. zwischen sog. Wachstumsstapelfehlern und Deformationsstapelfehlern unterscheiden kann (71). Die Häufigkeit der ersteren beträgt etwa 0,1, die der letzteren etwa 0.01 (72). In jüngster Zeit wurden diese röntgenographischen Ergebnisse durch elektronen- und feldionenmikroskopische Untersuchungen zusätzlich bestätigt (73,74).

Für die Legierung $\text{CoNi}_{24}\text{Pd}_2$ lassen sich bereits aus der Röntgendiffraktometeruntersuchung (Abb.10) qualitative Aussagen bezüglich der Existenz von Stapelfehlern in der $\text{hdP.}-\epsilon'$ -Phase ableiten. Nach EDWARDS und LIPSON (69) äußern sich Stapelfehler im $\text{hdP.}-\text{Gitter}$ nämlich dadurch, daß diejenigen Reflexe, für deren Indizes

$$H - K = 3 N \quad (N = \text{jede beliebige ganze Zahl})$$

gilt, scharf bleiben, wogegen jene Reflexe, für deren Indizes

$$H - K = 3 N \pm 1$$

gilt, dann verbreitert werden, wenn $L \neq 0$ ist. In Abb.10 ist die Anwendung dieser Kriterien dadurch erschwert, daß keine streng monochromatische Strahlung verwendet wurde. Man erkennt jedoch an den Reflexen (111), (200) und (0002), daß das Auflösungsvermögen der Anordnung ausreicht, um das $K \alpha_1/K \alpha_2$ -Dublett zu trennen. Bei den Linien mit $H - K = 3 N \pm 1$ und $L = 0$ ist das Dublett dagegen nicht aufgelöst, so daß die Linien asymmetrisch erscheinen. Damit ist im Grunde die Verbreiterung dieser Linien und die Existenz von Stapelfehlern in der ϵ' -Phase bereits bewiesen.

Parallel zu diesen Untersuchungen wurden aber auch dünne Folien der Legierung $\text{CoNi}_{24}\text{Pd}_2$ im Elektronenmikroskop durchstrahlt. Dabei wurde innerhalb der $\text{hdP.}-\text{Martensitplatten}$ eine lamellare Feinstruktur festgestellt, die parallel zu der Basisebene des $\text{hdP.}-\text{Gitters}$ verläuft und in der Abb. 58 a dargestellt ist. Die zugehörige Feinbereichsbeugung zeigt die $[10\bar{1}1]$ -Zone des $\text{hdP.}-\text{Gitters}$, wobei die Kreuze des indizierten Beugungsbildes "verbotene" Reflexe darstellen, deren Auftreten im Rahmen der kinematischen Theorie der Elektronenbeugung dadurch erklärt werden kann, daß man das Vorliegen von Doppelbeugung annimmt (75). Ferner zeigt das Beugungsbild bei verschiedenen Reflexen, daß das reziproke Gitter der Martensitplatten Stäbe ("streaks") aufweist, die

senkrecht zur Basisebene des hdp.-Gitters verlaufen. Diese Stäbe sind auf die lamellare Struktur der Martensitplatten zurückzuführen (76,77). Da sie außerdem nur bei jenen Reflexen auftreten, deren Indizes auch zu verbreiterten Röntgenlinien Anlaß geben, handelt es sich bei der lamellaren Struktur um den Kontrast von Stapelfehlern, die parallel zu der Basisebene des hdp.-Gitters sind.

Damit ist gezeigt, daß die ϵ' -Phase eine sehr hohe Stapelfehlerhäufigkeit aufweist, so daß ihre bevorzugte Korrosion, wie vermutet, nicht nur auf ihre veränderte Kristallstruktur, sondern auch auf ihre Fehlordnung zurückgeführt werden kann. Außerdem wird bei dieser elektronenmikroskopischen Untersuchung deutlich, daß der kfz.-Gefügeanteil der Legierung $\text{CoNi}_{24}\text{Pd}_2$ eine bemerkenswert geringe Häufigkeit an Stapelfehlern aufweist, so daß das Ausbleiben der schwammartigen Korrosion bei dieser Legierung nicht nur verständlich wird, sondern geradezu ein Indiz für den Zusammenhang zwischen lokalisierter Korrosion und Stapelfehlern ist.

Um diesen Zusammenhang auch für die hdp.-Phase direkt aufzuzeigen, wurde ein polykristallines Präparat vor und nach einem Korrosionsversuch von 36 h Dauer bei einem Potential von - 5 mV mit dem Röntgendiffraktometer untersucht. Dabei nahm als Folge der Korrosion die Intensität des hdp.-Basisreflexes ab; das Auftreten einer verbreiterten Pd-Linie wurde dagegen nicht beobachtet.

Ferner wurde mit Hilfe der bereits beschriebenen Technik eine dünne Folie der Legierung $\text{CoNi}_{24}\text{Pd}_2$ bei - 5 mV korrodiert und anschließend durchstrahlt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in der Abb. 59 dargestellt und zeigt einen lamellaren Korrosionsangriff entlang kristallographischer Ebenen, der die Folie so schwächt, daß Risse gebildet werden. Bei diesen Ebenen handelt es sich vermutlich um die Basisebenen des hdp.-Gitters. Die Periodizität dieses Gitters wird demnach durch Korrosion senkrecht zur Basisebene gestört,

so daß der bei den Röntgenaufnahmen sich andeutende Intensitätsverlust des Basisreflexes plausibel wird. Insgesamt betrachtet unterstützen diese Untersuchungen daher die Auffassung, daß die Auflösung der Martensitplatten durch eine lokalisierte selektive Korrosion erfolgt, die mit der Fehlordnung der ϵ' -Phase zusammenhängt.

Ein Vergleich der Abb. 54 mit den Abb. 42 und 43 zeigt, daß die Geschwindigkeit $d\bar{x}/dt$ der Korrosionsfront in den Martensitplatten von derselben Größenordnung ist, wie die Geschwindigkeit $d\bar{x}/dt$ der IK.

Außerdem wird in beiden Fällen dieselbe Abhängigkeit vom Elektrodenpotential beobachtet. Dies legt die Vermutung nahe, daß sämtliche Erscheinungsformen der lokalisierten selektiven Korrosion von NiCoPd₂-Legierungen einschließlich der IK auf aufgespaltene Versetzungen zurückzuführen sind.

Im Falle der Großwinkelkorngrenzen scheint dies deswegen möglich zu sein, da sich trotz ihrer noch nicht völlig aufgeklärten Struktur (78) Anhaltspunkte dafür ergeben, daß sie sog. Korngrenzenversetzungen enthalten, die weit aufgespalten sind (79).

Größere Schwierigkeiten bereitet allerdings die Einordnung der Korrosion von kohärenten Zwillingskorngrenzen unter diesem Gesichtspunkt, da diese eine gemeinsame Ebene zweier spiegelsymmetrischen Kristallhälften darstellen, die wenig Versetzungen enthalten sollte. In diesem Zusammenhang sind jedoch Untersuchungen von PUMPHREY und BOWKETT (80), insbesondere aber von GLEITER und KLEIN (81) von Interesse, aus denen hervorgeht, daß die Aufspaltung von Versetzungen in unmittelbarer Nähe einer kohärenten Zwillingsgrenze wesentlich größer ist, als im Korninnern, da die SFE in der Nähe dieser Grenzfläche stark abnehmen soll. Für den Fall, daß in der Nähe der Zwillingsgrenzen eine genügende Anzahl dieser Versetzungen vorhanden ist, kann daher auch deren Korrosion im Prinzip mit aufgespaltenen Versetzungen bzw. mit Stapelfehlern in Verbindung gebracht werden.

7. Spannungskorrosionsversuche

7.1. Versuchsaufbau

Zur Durchführung der SRK-Experimente wurde eine kommerzielle SRK-Prüfmaschine (Unisteel, Distington Eng.Comp.) verwendet, die über einen doppelten Hebelmechanismus eine Zugkraft auf die SRK-Proben ausübte. Diese wurde durch die Wahl geeigneter Gewichte festgelegt und blieb während des Versuchs nahezu konstant. Infolge der großen Hebelübersetzung von 1 : 30 ließ sich aber ein häufiges Nachstellen des Systems in seine Ausgangslage nicht vermeiden.

Die zylinderförmigen Zugproben wiesen im Bereich des 10 mm langen verjüngten Querschnitts einen Durchmesser von 2 mm auf. An ihren Enden waren sie mit einer Stange aus Chromstahl (Werkst.Nr.1.4021) verschraubt, die durch ein Glasrohr und eine Polypropylen/Expoxydharzabdeckung geschützt war, so daß ausschließlich die Zugprobe vom Elektrolyten benetzt wurde. Die in Abb. 60 dargestellte Glaszelle besaß Schliffverbindungen und war zur Thermostatisierung des Elektrolyten bei einer Temperatur von 25 °C doppelwandig ausgeführt. Abgesehen von einigen Versuchen bei NiCoPd10-Legierungen, bei denen mit der 2 % FeCl₃-Lösung gearbeitet wurde, erfolgten die Versuche bei einem Elektrodenpotential von 85 mV, das von einem elektronischen Potentiostaten (Jaissle 2000 T) vorgegeben wurde.

Probendehnung ϵ (abgegriffen am unteren Einspannkopf mit einem induktiven Wegaufnehmer vom Typ Hewlett-Packard 7 CDT-250) und Zellenstrom j wurden mit Hilfe eines Zweikanal-Kompensationslinienschreibers registriert. Speziell die Messung der Probendehnung ermöglichte einen Abbruch der Experimente vor dem Bruch der Probe, so daß eine me-

tallographische Bestimmung der Rißausbreitungsgeschwindigkeit möglich war, ohne daß der Gewaltbruch im Restquerschnitt hätte berücksichtigt werden müssen. Die mechanische Belastung erfolgte in der Regel einige Zeit nach der Vorgabe des Elektrodenpotentials.

7.2. Meßergebnisse an NiCoPd₂-Legierungen

7.2.1. Stromdichte-Zeit-Kurven

Die während der SRK-Versuche fließenden Ströme der Metallauflösung wurden in Stromdichten umgerechnet, indem sie auf die Ausgangsoberfläche der Zugproben vor Lastaufgabe bezogen wurden. Diese Stromdichte ist in den Abb. 61 a - d für mehrere NiCoPd₂-Legierungen als Funktion der Versuchszeit aufgetragen, wobei die Nennspannung als Parameter auftritt. Es ist ersichtlich, daß die Stromdichte unmittelbar nach der Lastaufgabe einen relativ hohen Wert annimmt, was auf die neue Oberfläche zurückzuführen sein dürfte, die bei der Belastungsdehnung entsteht. Daran anschließend fällt die Stromdichte auf ein Plateau ab, dessen Höhe mit zunehmender Nennspannung und zunehmender Co-Konzentration ansteigt, dessen Ausdehnung aber bei einer Zunahme derselben Größen abnimmt. Nach dem Durchlaufen des Plateaus nimmt die Stromdichte wieder zu.

7.2.2. Dehnungs-Zeit-Kurven

Den Dehnungs-Zeit-Kurven in Abb. 62 a - d kann entnommen werden, daß auf die nicht dargestellte Belastungsdehnung ein Übergangskriechen folgt, in dessen Verlauf die Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ solange abnimmt, bis sie unter dem Einfluß der Korrosion wieder ansteigt. Dabei ist die Dehngeschwindigkeit umso höher, je größer die Nennspannung ist. Einen ähnlichen Einfluß auf $\dot{\epsilon}$ übt in der Regel auch die Co-Konzentration aus.

7.2.3. Metallographische Untersuchung

Im Falle der Legierung NiPd2 ergibt die metallographische Untersuchung für die Nennspannung von $0,8 \sigma_B$ einen vollständig interkristallinen Rißverlauf.

Bei der Legierung NiCo20Pd2 ist der Rißverlauf ebenfalls überwiegend interkristallin. Es liegen aber bereits bei der niederen Nennspannung von $\sigma = \sigma_{0,2}$ erste Anzeichen zu einer lokalisierten Korrosion im Korninnern vor, wie sie bereits im Abschnitt 6.2.3. beschrieben wurde. Bei höheren Nennspannungen verstärkt sich diese Tendenz, wobei sich vereinzelt auch transkristalline Risse ausbilden können. Wie die Abb. 63 - 65 zeigen, wird dieses Verhalten mit steigender Co-Konzentration der Legierung immer ausgesprägter. Dabei kann man beobachten, daß die Tendenz zu lokalisierter Korrosion im Korninnern und zu transkristalliner Rißbildung umso größer ist, je weiter die interkristallinen Risse eingedrungen sind. Dies ist offensichtlich auf deren Kerbwirkung zurückzuführen, die zu einer Spannungskonzentration und dementsprechend zu einer verstärkten plastischen Verformung am Rißgrund führt. Die Kerbwirkung, bzw. die durch sie hervorgerufene zusätzliche Verformung, muß daher auch die Ursache des Stromdichteanstieges sein, der laut Abschnitt 7.2.1. das verhältnismäßig niedrige Stromdichteplateau der Strom-Zeit-Kurven ablöst.

In ähnlicher Weise ergibt auch die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung einer gebrochenen Probe der Zusammensetzung CoNi34Pd2, daß in dem Übergangsgebiet zwischen interkristallinem Bruch und Gewaltbruch ein Korrosionsangriff im Korninnern vorliegt, der auch zu transkristallinen Rissen führt. Bemerkenswert ist die große Ähnlichkeit dieser Bruchflächen mit jenen, die SCULLY (82, 83) bei der Untersuchung eines Cr-Ni-Stahles vorfand.

Bei den metastabil kfz.-Legierungen CoNi29,5Pd2 und CoNi27Pd2 beobachtet man wieder die verformungsinduzierte Phasenumwand-

lung kfz./hdP. und die selektive Korrosion der dabei entstandenen Martensitlamellen (Vgl. Abb. 65).

Phänomenologisch gesehen ergeben sich daher im SRK-Versuch durchaus ähnliche Verhältnisse, wie bei der Korrosion der plastisch verformten Legierungen (Vgl. Abschnitt 6.2.3). Es erhebt sich daher die Frage, ob die Rißausbreitungsgeschwindigkeit im SRK-Versuch überhaupt größer ist, als die Geschwindigkeit der lokalisierten Korrosion aus Abschnitt 6.2.4.

Zur Untersuchung dieses Problems wurde auf metallographischem Wege die mittlere Eindringtiefe $\bar{\xi}$ der Rißfront bzw. der lokalisierten Korrosion im Korninnern bei verschiedenen Nennspannungen bzw. nach verschiedenen Zeiten gemessen und mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6 verglichen. Typische Versuchsergebnisse sind für die Legierungen CoNi₃₉Pd₂ und CoNi_{29,5}Pd₂ in Abb. 66 und 67 dargestellt. Da man für eine überschlägige Betrachtung den auf Seite 31 erwähnten "Umwegfaktor" $a \approx 1$ setzen darf, kann man $\bar{\xi}$ mit der Eindringtiefe $\bar{x}$ der IK aus Abschnitt 6.2.1. direkt vergleichen, die zu diesem Zweck mit eingezeichnet ist. Dabei erkennt man, daß die Meßpunkte unabhängig von der Versuchsdauer im wesentlichen innerhalb des Streubereiches der IK liegen. Daraus ist zu folgern, daß bei der Legierungsreihe mit 2 at. % Pd keine SRK vorliegt, da die gleichzeitige Einwirkung von Korrosion und mechanischer Zugspannung keine Beschleunigung des Rißwachstums hervorruft.

7.3. Messungen an NiCoPd₁₀-Legierungen

7.3.1. Vorversuche in 2 % FeCl₃

In einer Reihe von Vorversuchen wurde die Legierung NiPd₁₀ sowohl unbelastet als auch im SRK-Versuch außenstromlos dem Angriff einer 2 % FeCl₃-Lösung ausgesetzt, wobei das Kor-

rosionspotential mit ca. 460 mV im Bereich hoher Ströme der Metallauflösung lag. Dabei trat an den unbelasteten Proben neben einer gleichmäßigen selektiven Korrosion IK auf, während im SRK-Versuch wieder interkristalline Risse gebildet wurden. Im Gegensatz zu den Legierungen mit 2 at. % Pd war aber hier die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Risse im SRK-Versuch wesentlich größer als die Geschwindigkeit der IK, diesbezügliche Meßwerte sind in Abb. 68 dargestellt. Die Legierung NiPd10 ist demnach in Übereinstimmung mit den Angaben von GRAF und WIELING (21) SRK-empfindlich.

7.3.2. Potentiostatische Versuche

Nachdem bei der Legierung NiPd10 SRK nachgewiesen wurde, war es naheliegend, den Einfluß der SFE auf die SRK der Legierungsreihe mit 10 at. % Pd zu untersuchen. Dazu wurden die Legierungen NiPd10, CoNi27Pd10 und CoNi15Pd10 bei verschiedenen Nennspannungen potentiostatisch in n/10 NaCl vom pH 2 geprüft, wobei zur Unterdrückung der gleichmäßigen selektiven Korrosion und der IK das Elektrodenpotential in der Regel so gewählt wurde, daß es unterhalb des Durchbruchpotentials der selektiven Korrosion lag. Als Maß für die SRK wurde die sog. Standzeit, d.h. die Zeit bis zum Gewaltbruch der Probe im Restquerschnitt angesehen.

Ein Überblick über die Versuchsbedingungen und über die resultierenden Standzeiten wird in der Tabelle 5 gegeben. Zusätzlich wird in den beiden Abbildungen 69 und 70 am Beispiel der Legierung CoNi27Pd10 das Ergebnis der Stromdichte- und Dehnungsmessungen mitgeteilt. Ein Vergleich dieser beiden Darstellungen läßt den Schluß zu, daß der Bruch der Probe, der sich durch einen steilen Dehnungsanstieg ankündigt, von einem Stromdichteanstieg begleitet wird. Dieser Anstieg der Stromdichte wird umso größer, je weiter das Elektrodenpotential in anodische Richtung verschoben wird. Ganz besonders bemerkenswert ist die starke Zunahme der Standzeit bei

einer Verschiebung des Elektrodenpotentials in kathodische Richtung.

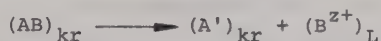
Der Rißverlauf war entsprechend den Abb. 71 und 72 unabhängig von der Co-Konzentration bei allen Experimenten im wesentlichen interkristallin. Eine Begünstigung der transkristallinen SRK bei niedriger SFE entsprechend den Forderungen von ROBERTSON und TETELMANN (84) gibt es hier nicht. Dieser Befund ist überraschend, da bei den beiden Co-reichen Legierungen nach plastischer Verformung eine bevorzugte Korrosion der Gleitbänder in FeCl_3 -Lösung festgestellt worden war. Im übrigen bilden sich die Risse im Gegensatz zur IK nicht an jeder Korngrenze aus, was als weiteres Indiz für das Vorliegen von SRK zu werten ist. Der Einfluß des Co auf die Standzeit kann dagegen nur schwer beurteilt werden, da, wie bereits im Abschnitt 6.1. dargelegt wurde, die Stromspannungskurven der NiCoPd10-Legierungen so stark von der Co-Konzentration abhängig sind, daß die eingangs erhobene Forderung eines konstanten elektrochemischen Verhaltens bei der Variation der SFE nicht erfüllt ist. Es ist daher nicht sinnvoll, bei demselben Elektrodenpotential die Standzeit verschiedener Legierungen zu vergleichen. Eine Möglichkeit besser vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, besteht jedoch darin, daß die Elektrodenpotentiale auf das Durchbruchspotential der betreffenden Legierung bezogen werden. Aus diesem Grunde wurden die Elektrodenpotentiale von 400 mV, 285 mV und 240 mV so gewählt, daß sie jeweils ca. 10 mV unterhalb des Durchbruchspotentials der Legierungen NiPd10, CoNi27Pd10 und CoNi15Pd10 liegen. Wie die Tabelle 5 zeigt, nehmen die zugehörigen Standzeiten bei diesen Experimenten mit steigender Co-Konzentration ab.

Dies deutet darauf hin, daß eine abnehmende SFE die SRK-Empfindlichkeit erhöht. Beweisen läßt sich diese Vermutung jedoch nicht, da, wie bereits erwähnt, die von ENGELL und SPEIDEL (14) angegebenen Kriterien hier nicht erfüllt sind.

8. Diskussion der Versuchsergebnisse

8.1. Gleichmäßige selektive Legierungskorrosion in saurer Sulfatlösung

Wie bereits im Abschnitt 5 dargelegt, erfolgt die Korrosion der NiCoPd-Legierungen in schwefelsaurer Sulfatlösung als gleichmäßige, selektive Legierungskorrosion, wobei im Spezialfall der binären Legierungen das Pd als edle Komponente A nach dem Schema



in Form einer neuen kristallinen Phase auf der Elektrodenoberfläche zurückbleibt. Die erste Frage, die sich bei der Diskussion dieser Reaktion stellt, ist die nach der Natur des Reaktionsproduktes $(A')_{kr}$. Die im Abschnitt 5.4. beschriebenen Röntgenuntersuchungen ergeben in diesem Zusammenhang, daß die Reflexe von $(A')_{kr}$ stark verbreitert sind. Als Ursache dieser Verbreiterung kommen folgende Ursachen in Frage: (vgl. z.B. GLOCKER, (85))

- 1) Schwankungen der Gitterkonstante um einen Mittelwert
 - a) infolge von Gitterverzerrungen
 - b) infolge örtlicher Konzentrationsunterschiede in Mischkristallen
- 2) sehr kleine kohärente Gitterbereiche (Teilchengrößenverbreiterung bzw. Stapelfehler).

Von PICKERING und WAGNER (2) wurde angenommen, daß bei der entsprechenden Linienverbreiterung an CuAu-Legierungen der unter 1b angegebene Fall vorherrscht. Diese Annahme wurde im wesentlichen damit begründet, daß sich

die Linienschwerpunkte der Interferenzen des Reaktionsproduktes erst allmählich an die Linienlage des reinen Reaktionsproduktes $(A')_{kr}$ annähern.

In der vorliegenden Arbeit ergibt allenfalls der Vergleich von Elektronenbeugungs- und Röntgenbeugungsdaten Hinweise für eine Linienverschiebung bei der Legierung NiPd₂. Andererseits folgt aus den scharfen Linien bei der Elektronenbeugung, daß die Verbreiterung der Röntgenlinien als ein Teilchengrößeneinfluß interpretiert werden kann, der aufgrund der SCHERRER-Beziehung (vgl. z.B. 85)

$$\beta = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\Lambda \cos \theta}$$

bei den kurzwelligen Elektronenstrahlen verschwindet. Damit läßt sich aus der Breite β der Röntgenlinien die Teilchengröße Λ abschätzen (vgl. Anhang), und man erhält einen Wert von $\Lambda \approx 40 \text{ \AA}$. Für die Legierungen mit höheren Pd-Konzentrationen kann durch Röntgenuntersuchungen allein keine Linienverschiebung beobachtet werden. Es wird jedoch vermutet, daß die Linienverbreiterung auch dort auf eine geringe Teilchengröße zurückzuführen ist. Im Prinzip kann dieser Vermutung dadurch nachgegangen werden, daß man die Röntgenreflexe einer Analyse unterwirft, die es gestattet, zwischen den verschiedenen Verbreiterungseinflüssen zu unterscheiden. Derartige Verfahren sind von DEHLINGER und KOCHENDÖRFER (86), sowie von WARREN und AVERBACH (87) angegeben worden.

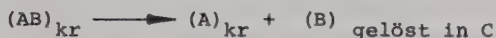
Im übrigen läuft zumindest bei hohen Pd-Konzentrationen die selektive Auflösung des Ni bzw. des Co weitgehend unter makroskopischer Volumenkonstanz ab. Demnach muß die Dichte des Reaktionsproduktes $(A')_{kr}$ wesentlich kleiner sein, als die der Ausgangsphase $(AB)_{kr}$, was nur möglich ist, wenn $(A')_{kr}$ porös ist. Diese Porosität des Reaktionsproduktes ist bei den CuAu-Legierungen durch Messung der Polarisationskapazität und mit Hilfe der BET-Gasadsorptionsmethode bestätigt worden (88).

In der vorliegenden Arbeit wird sie dagegen durch die Kleinkwinkelstreuung von Röntgenstrahlen nachgewiesen.

Der Streumassenradius, dessen physikalische Natur unklar bleibt, ist von derselben Größenordnung wie der Teilchenradius, den man aus der Röntgenbeugungsuntersuchung der Entwickelungszone erhält, wenn man die dabei auftretende Linienverbreiterung als Teilchengrößeneffekt interpretiert.

Insgesamt gesehen lassen somit die Ergebnisse dieser Arbeit auch die Deutung zu, das Reaktionsprodukt sei ein poröses Aggregat aus kleinsten Pd-Kristallen, deren mittlerer Durchmesser von der Größenordnung 50 Å ist.

Nach den kinetischen Untersuchungen folgt, daß die Dickenzunahme des Reaktionsproduktes einem annähernd linearen Zeitgesetz gehorcht. Bei der Auflösung der Komponente B einer Legierung AB in einer Metallschmelze C nach dem Schema



ergibt sich dagegen ein parabolisches Zeitgesetz (4). Diese letztere Reaktion wird von PICKERING und WAGNER (2) als Analogon zur selektiven Korrosion einer unedlen Legierungskomponente angesehen. Demgegenüber lassen die vorliegenden Ergebnisse den Schluß zu, daß für die NiCoPd-Legierungen mit derselben Berechtigung eine Ähnlichkeit zwischen der selektiven Korrosion und jenen Festkörperreaktionen angenommen werden kann, bei denen durch thermischen Zerfall nach dem Schema



die Komponente B als Gas entfernt wird und eine neue, kristalline Phase $(A')_{kr}$ als Reaktionsprodukt auf der Oberfläche zurückbleibt. Nach den Angaben von ILSCHNER (89) besteht $(A')_{kr}$ aus einem Agglomerat von Kristalliten mit einem mittleren Durchmesser von ca. 100 Å, die zugehörige Reaktionsfront schreitet mit konstanter Geschwindigkeit fort. Im einzelnen wird

dabei angenommen, daß der Kristallabbau unter Zuhilfenahme der Oberflächendiffusion erfolgt, da die Volumendiffusion der gasförmig abgespaltenen Komponente vernachlässigbar langsam ist. Dabei sollen sich die Keime der neuen Phase $(A')_{kr}$ in hoher Dichte auf der Kristalloberfläche bilden. Durch die weiterwandernde Abbaufont werden sie jedoch unterhöhlt und isoliert, so daß ein Haufwerk kleinster Kristalle entsteht, das etwa dasselbe Volumen einnimmt, wie die Ausgangsphase. Die Übertragung dieser Vorstellungen auf die selektive Korrosion von Legierungen kann die Hypothesen von GERISCHER (1) ergänzen und vermeidet andererseits die sehr speziellen Annahmen bezüglich der Volumendiffusion, die in dem Modell nach WAGNER und PICKERING (2) gemacht werden müssen. Allerdings soll beim thermischen Zerfall die Keimbildung bzw. das Wachstum der neuen Phase $(A')_{kr}$ schnell sein, während sich in der vorliegenden Arbeit Anhaltspunkte für eine gehemmte Keimbildung und ein epitaktisches Wachstum ergeben.

8.2. Lokalisierte selektive Legierungskorrosion in sauren Cloridlösungen

Bereits BAKISH und ROBERTSON (9) berichten, daß in $FeCl_3$ -Lösungen die selektive Korrosion von CuAu-Legierungen an Gitterfehlern wie Korngrenzen oder Gleitbändern schneller erfolgt als in anderen, vergleichsweise ungestörten Gitterbereichen. Eine Erklärung für diese Erscheinung konnte jedoch nicht angegeben werden.

Von GRAF und Mitarbeitern (90) wurde speziell die mit dem Begriff "Mischkristalleffekt" bezeichnete Korngrenzenkorrosion homogener Legierungen auf die höhere Energie der Korngrenzen zurückgeführt. Nach den Untersuchungen von HILLIARD und Mitarbeitern (91) ist jedoch die Korngrenzenenergie der von GRAF untersuchten CuAu-Legierungen so wenig von der des reinen Cu (das bekanntlich keine IK zeigt) verschieden, daß dieses energetische Argument hinfällig wird.

Weniger beachtet wurde in diesem Zusammenhang die Möglichkeit, daß die Konzentration von Legierungen an Gitterfehlern von der Konzentration weniger gestörter Bereiche abweichen kann. Beim Vorliegen eines Gleichgewichtes kann der auf die Flächeneinheit bezogene Überschuß der i-ten Komponente Γ_i an einer Korngrenze mit der Gibbsschen Adsorptionsisotherme berechnet werden. Für verdünnte Lösungen ergibt sich dabei näherungsweise der Ausdruck

$$\Gamma_i = - \frac{c_i}{RT} \left(\frac{\partial \sigma_{KG}}{\partial c_i} \right)_{p,T,n_j \neq n_i}$$

wobei σ_{KG} die Korngrenzenenergie und c_i die Konzentration der Komponente i in den Körnern ist. Nach den Angaben von HONDOROS (92) besitzt der Differentialquotient $\partial \sigma_{KG} / \partial c_i$, in der Regel ein negatives Vorzeichen. Man muß daher annehmen, daß in den vorliegenden Legierungen eine positive Adsorption des Pd an den Korngrenzen vorliegt. In Anbetracht der Stromspannungskurven dieser Elektroden kann damit die IK der NiCoPd-Legierungen aber nicht erklärt werden, da in diesem Falle die Korngrenzen edler würden.

Nachdem sich in der vorliegenden Arbeit aber Hinweise darauf ergeben, daß bei den NiCoPd2-Legierungen sämtliche Erscheinungsformen der lokalisierten Korrosion mit der Anwesenheit von Stapelfehlern zusammenhängen, erhebt sich viel eher die Frage, wie dieser Zusammenhang erklärt werden kann.

Nachdem Experimente an binären NiCo-Legierungen unter denselben Bedingungen keine lokalisierte Korrosion ergeben, muß der edlen Komponente Pd eine entscheidende Rolle zufallen. Obwohl im Anhang gezeigt wird, daß die Konzentration des Pd an den Stapelfehlern infolge einer SUZUKI-Segregation kleiner sein kann als im ungestörten Gitter, ist es fraglich, ob der Einfluß des Pd auf diesen Effekt zurückzuführen ist, da die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes bei Raumtemperatur (plastisch verformte Elektroden) angezweifelt werden muß. In diesem Zusammenhang sind Messungen von SKAKOV

und MEZENYY (93) interessant, die eine Segregation von Mo-Atomen an den Stapelfehlern einer Co-Basislegierung erst bei ca. 450 °C nachweisen können.

Die Stromspannungskurven der Abb. 55 liefern aber den wichtigen Hinweis, daß die elektrochemische Differenzierung zwischen der hdP.-Phase und der kfz.-Phase erst nach dem Überschreiten des ersten Stromdichtemaximums erfolgt, bei dem die schützende Wirkung des auf der Elektrodenoberfläche zurückbleibenden Pd beginnt. Daraus kann geschlossen werden, daß die schützende Wirkung der Pd-reichen Deckschicht für die hdP.-Phase schlechter ist, als für die kfz.-Phase. Aufgrund der bereits erörterten Gemeinsamkeiten der lokalisierten Korrosion der CoNiPd₂-Legierungen ist dies aber keine Folge der veränderten Kristallstruktur, sondern der hohen Stapelfehlerhäufigkeit in der martensitischen Phase.

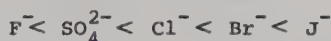
Man kann daher verallgemeinert schließen, daß die schützende Wirkung des Pd mit zunehmender Stapelfehlerhäufigkeit nachläßt.

In diesem Lichte besehen erscheint auch die starke Abhängigkeit der Stromdichte dieser Legierungen von der Co-Konzentration verständlich, die gemäß Abb. 39 zwischen dem ersten Stromdichtemaximum und dem Durchbruchpotential der selektiven Korrosion auftritt. Nach dem oben gesagten sollte diese Abhängigkeit das Auftreten der schwammartigen lokalisierten Korrosion anzeigen, die umso ausgeprägter wird, je größer die Stapelfehlerhäufigkeit ist.

Dagegen ist diese Hypothese nicht in der Lage zu klären, warum die verschiedenen Formen der lokalisierten Korrosion vor allem in Gegenwart von Chlorionen auftreten, während in Sulfatlösungen zumindest bei den NiCoPd₂-Legierungen eine gleichmäßige selektive Korrosion beobachtet wird.

Bei dem sehr ähnlichen Problem der lokalisierten Korrosion von aktiven austenitischen Cr-Ni-Stählen in 5 n H₂SO₄ mit Zu-

satz von Chlorionen konnte von MAZZA und GREENE (94) gezeigt werden, daß die Chlorionen inhibierend wirken. Von HARSTON und SCULLY (82) wurde angenommen, daß diese inhibierende Wirkung auf eine selektive Adsorption der Chlorionen zurückzuführen ist. Eine lokalisierte Korrosion soll dann bei den Cr-Ni-Stählen dadurch zustande kommen, daß der Bedeckungsgrad der gestörten Gitterbereiche verringert ist. Bei außenstromlosen Versuchen soll dieser Effekt dadurch verstärkt werden, daß die Legierung infolge von Segregationerscheinungen Kurzschlußzellen auszubilden vermag, die über die Potentialabhängigkeit der Adsorption die inhibierende Wirkung der Chlorionen ihrerseits beeinflussen können. Nach RÄTZER-SCHEIBE und FELLER (95) nimmt das Adsorptionsvermögen verschiedener Ionen an reinem Ni in der üblichen Reihenfolge



zu, so daß Chlorionen auch die Auflösung von Ni zu inhibieren vermögen. Diese Inhibition ist aber auf einen verhältnismäßig schmalen Potentialbereich beschränkt und kann bei höheren Potentialen in eine katalytische Wirkung infolge der Bildung von Halogenokomplexen des Ni umschlagen.

Inwieweit diese Überlegungen auch für die NiCoPd₂-Legierungen zutreffen, bleibt im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings unklar. Ein Vergleich der in Sulfatlösung gemessenen Stromspannungskurven mit jenen, die in Chloridlösung gemessen wurden, ergibt zwar, daß die Chlorionen in einem Potentialbereich $-80 \text{ mV} \leq E \leq -30 \text{ mV}$ die Metallauflösung begünstigen, bei anodischeren Potentialen dagegen eher eine inhibierende Wirkung ausüben. Ob diese Inhibition durch Chlorionen an Stapelfehlern verschwindet, muß freilich offenbleiben.

8.3. Spannungsrißkorrosion

Die Untersuchung der Legierungsreihe mit 2 at. % Pd ergibt im Gegensatz zu den Erwartungen keine SRK-Empfindlichkeit, so daß der Einfluß der SFE auf die SRK an diesen Legierungen nicht studiert werden kann.

Nach einer Steigerung der Pd-Konzentration tritt jedoch in typischer Weise die schnelle, interkristalline SRK homogener, edelmetallhaltiger Legierungen auf. Der starke Abfall der Lebensdauer im SRK-Versuch, wie er von GRAF für viele dieser Legierungen bei steigender Edelmetallkonzentration gefunden wird (vgl. z.B. 96, 21), ist daher zumindest für binäre NiPd-Legierungen auf diesen Übergang von lokalisierter selektiver Korrosion zu schneller SRK zurückzuführen. Im übrigen entsteht der Verdacht, daß in der Vergangenheit vielfach nicht genügend scharf zwischen lokalisierter Korrosion und SRK unterschieden worden ist.

Bezüglich der Ursachen der schnellen SRK edelmetallhaltiger Legierungen wurden in der Vergangenheit verschiedene Hypothesen aufgestellt. Dabei wurde von GERISCHER und RICKERT (11) angenommen, daß, wie bereits einleitend vermerkt wurde, eine edelmetallreiche Deckschicht, die während der Korrosion gebildet wird, an Gleitstufen mechanisch belasteter Elektroden aufreißt, so daß an der dabei entstandenen neuen Oberfläche eine hohe Stromdichte der Metallauflösung ermöglicht wird, die für die Rißausbreitung verantwortlich ist.

Eine Variante dieser "Deckschichthypothese" der SRK wurde von PICKERING (12) entwickelt, der im Zusammenhang mit dem Volumendiffusionsmechanismus der selektiven Korrosion die Verkürzung von Diffusionswegen an den Gleitstufen mechanisch belasteter Elektroden als entscheidend ansieht. Häufig wird auch dem sog. mechano-chemischen Effekt (97) eine große Bedeutung beigemessen, der eine Abnahme der Aktivierungsenergie der Metallauflösung an den Gleitstufen von Elektroden

postuliert, die sich in einem Zustand des plastischen Fließens befinden.

Neben diesen rein elektrochemischen Modellen der SRK werden aber auch sog. alternierend-mechanisch-elektrolytische Mechanismen der SRK vorgeschlagen, die ein sprödes Reißen in den Bereichen der lokalisierten selektiven Korrosion annehmen, da diese durch die Kerbwirkung von Tunneln oder Poren geschwächt sind.

Wie bereits von KAESCHE (44) in einem kritischen Überblick über diese Mechanismen festgestellt wurde, sollte man insbesondere von den elektrochemischen Deckschichthypothesen der SRK einen vorwiegend transkristallinen Rißverlauf erwarten, da die Gleitstufen, welche die Deckschicht durchbrechen, an der gesamten Oberfläche der Kristalle austreten. Experimentell wird aber durchweg eine interkristalline SRK beobachtet, so daß die Deckschichthypothese hier fragwürdig ist. Ähnliche Überlegungen treffen bei der vorliegenden Arbeit aber auch auf den alternierend-mechanisch-elektrolytischen Mechanismus zu. Dieser beschreibt zwar die Rißbildung in der Legierungsreihe mit 2 at. % Pd (vgl. Abb. 64 - 65). Bei den SRK-empfindlichen NiCoPd10-Legierungen tritt jedoch trotz einer (langsamen) selektiven Korrosion an den Gleitbändern keine transkristalline SRK auf.

Die interkristalline SRK dieser Legierungen muß daher eine andere Ursache haben, die unklar bleibt.

9. Zusammenfassung

Es wird die Korrosion des ternären Legierungssystems NiCoPd untersucht, in dem die SFE durch eine Variation der Co-Konzentration verändert werden kann. Dabei wird festgestellt, daß in schwefelsauren Elektrolyten eine nahezu gleichmäßige selektive Korrosion auftritt, bei der die edle Komponente Pd ungelöst auf der Elektrodenoberfläche zurückbleibt. Die Struktur der dabei entstehenden Reaktionszone wird mit dem Modell eines porösen Haufwerks kleinster, Pd-reicher Kristallite beschrieben. Er ergeben sich Anhaltspunkte dafür, daß der Mechanismus der selektiven Korrosion in einigen Punkten dem des thermischen Zerfalls gleicht und keine Volumendiffusion beinhaltet.

In sauren Chloridlösungen tritt bei niederer Pd-Konzentration entgegen den Erwartungen keine SRK auf. Die betreffenden Legierungen zeigen jedoch eine ausgeprägte IK. In kfz.-Kristallen mit niederer SFE tritt zusätzlich ein schwammartiger Korrosionsangriff auf, der von Stapelfehlern ausgeht und dessen Intensität nach einer plastischen Verformung zunimmt. In den hdP.-Martensitplatten, die eine extrem hohe Dichte von Stapelfehlern aufweisen, ist der Korrosionsangriff besonders ausgeprägt. Seine Geschwindigkeit ist nahezu gleich groß wie die der IK. Dies führt zu der Vermutung, daß beide Erscheinungen dieselbe Ursache haben, bzw. daß die IK auf Stapelfehler in oder an der Korngrenze zurückzuführen ist.

Bei einer Steigerung der Pd-Konzentration auf 10 at. % tritt die typische interkristalline SRK edelmetallhaltiger Legierungen auf. Die Standzeitmessungen lassen den Schluß zu, daß die SRK-Empfindlichkeit dieser Legierungen mit sinkender SFE zunimmt.

10. Anhang

Lichtmikroskopische Beobachtung der Deckschichtbildung von NiPd₂-Legierungen

Es ist bekannt, daß Systeme metallischer Kugeln, deren Durchmesser kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist und die in ein Dielektrikum eingebettet sind, transparent sind (98).

Zur Erklärung der im Abschnitt 5.2. beschriebenen Farberscheinungen wird daher angenommen, daß die Reflexion des weißen Lichtes mit einer Farbtemperatur von 3100 K an der äußeren Oberfläche der Deckschicht und an der Grenzfläche Legierung/Deckschicht erfolgt. Bei dem den Experimenten zugrundeliegenden Einfallswinkel von 90° ist daher der geometrische Wegunterschied des an diesen Stellen reflektierten Lichtes doppelt so groß, wie die Dicke y der Deckschicht. Auslöschung tritt für diejenige Wellenlänge auf, die der Bedingung

$$y = (2m + 1) \frac{\lambda}{4n} - C$$

genügt, wobei C einen Wegunterschied kennzeichnet, der einem an der Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt möglicherweise auftretenden Phasensprung äquivalent ist und m die Zahlenfolge 0,1,2,3,... darstellt.

Da C und der Brechungsindex n nicht bekannt sind, ist eine Absolutbestimmung von y unmöglich. Nimmt man jedoch an, daß $y' = ny$ die bekannte Dicke einer Luftschicht gleicher Farbe ist, so kann man

$$dy'/dt \sim dy/dt$$

ermitteln, wenn man die Interferenzfarben als Funktion der Zeit bestimmt. Letzteres erfolgte mit Hilfe einer Serie von Farbdiapositiven, die mit einer vollautomatischen Kamera

(Leitz Orthomat) aufgenommen wurden. Die entsprechende Dicke von Luftschichten gleicher Farbe wurde LANDOLTS TABELLEN (99) entnommen.

Elektronenbeugung

Zur Bestimmung der Gitterkonstante wurden die Präparate mit TiCl als Standard bedampft, wobei es allerdings nicht gelang, die Interferenzen von Präparat und Standard auf einer einzigen Aufnahme darzustellen. Auf einer getrennten Aufnahme wurde die Kamerakonstante zu $L = 17,3$ ermittelt; die Auswertung des vom Präparat herrührenden Beugungsdiagramms ergab folgende Werte:

R [mm]	d [$\text{\AA}$]	$a_{(hkl)}$	[$\text{\AA}$]
8,25	2,09	$a_{(111)}$	3,62
9,5	1,82	$a_{(200)}$	3,64
13,5	1,28	$a_{(220)}$	3,63
16	1,08	$a_{(311)}$	3,68
16,5	1,046	$a_{(222)}$	3,62

Aus der Tatsache, daß, ähnlich wie bei der Deckschicht von Pd-haltigen Ti-Legierungen und CrNi-Stählen (100, 101), die Elektronenbeugung gleichmäßige Debye'sche Ringe liefert, läßt sich bereits eine erste, wenn auch grobe Abschätzung der Kristallitgröße vornehmen: Da die Wellenlänge der hier verwendeten 100 kV-Elektronen etwa um den Faktor 10^{-2} kleiner ist, als die Wellenlänge der für Beugungsuntersuchungen verwendeten Röntgenstrahlen, sollte die Größe der Kristallite, die scharfe Beugungsringe liegen, gleichfalls um den Faktor 10^{-2} kleiner sein, als im Falle der Beugung von Röntgenstrahlen (102). Unter Zugrundelegung der Angaben von GLOCKER (85) ergibt sich somit eine Kristallitgröße von ca. 10^2 bis $10^3 \text{\AA}$.

Röntgenbeugung (Diffraktometer)

Da bei der Analyse von Deckschichten die Eindringtiefe x der Strahlung möglichst gering sein sollte, ist aufgrund der Beziehung

$$G_x = 1 - \exp \frac{-2 \mu x}{\sin \theta}$$

der Bereich kleiner Beugungswinkel θ für diese Untersuchungen am besten geeignet. G_x gibt in dieser Beziehung denjenigen Bruchteil der Intensität an, der von einer Schicht der Dicke x absorbiert wird; μ ist der Absorptionskoeffizient. Wählt man z.B. einen Wert von 95 % für G_x und setzt näherungsweise μ_{Pd} für den Absorptionskoeffizienten des Korrosionsproduktes ein, so erhält man für die verwendete Co-K α -Strahlung eine Eindringtiefe von $x = 16 \mu$. Dieselbe Größenordnung liegt auch für die Eindringtiefe der Cu-Strahlung vor, die zusammen mit einem Graphitmonochromator zur Untersuchung der Legierung NiPd20 verwendet wurde.

Unter den im Abschnitt 8.1. gemachten Annahmen kann die Teilchengröße Λ aus der Verbreiterung β der Röntgenlinien des Reaktionsproduktes mit Hilfe der SCHERRER-Beziehung berechnet werden. Dazu muß die experimentelle Linienbreite B von apparativen Verbreiterungseinflüssen befreit werden. In erster Näherung gilt:

$$\beta = B - b$$

wobei b die Breite eines Reflexes ist, der unter sonst gleichen Bedingungen von einem Material stammt, das keine Linienverbreiterung erzeugt. Im vorliegenden Falle wurde

β so bestimmt, daß die Halbwertsbreite $b_{(111)}$ des Legierungsreflexes von der Halbwertsbreite $B_{(111)}$ des Reaktionsproduktes subtrahiert wurde.

Drehkristallverfahren

Dem Zählrohr-Goniometerverfahren kann jedoch nicht entnommen werden, ob das Korrosionsprodukt selbst vielkristallin oder einkristallin ist. Dagegen kann man mit Hilfe des sog. Drehkristallverfahrens Informationen über dieses Problem erlangen, da es in diesen beiden Fällen entweder Debye'sche Ringe oder aber diskrete Reflexe liefert.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein CoPd20-Einkristall untersucht, der nach dem Bridgman-Verfahren aus der Schmelze gezogen war. Wegen seines großen Durchmessers von 4 mm wurde ein Strahlengang gewählt, bei dem der Kristall tangential von Primärstrahl getroffen wurde. Als Strahlung wurde Mo K_{α} verwendet, der Film war nach der Art einer Flachkammer eben angeordnet. Unter diesen Bedingungen beobachtet man ohne Korrosion eine Reihe von diskreten Reflexen, die auf denselben Kreisbögen angeordnet sind, die sich bei der Verwendung eines polykristallinen CoPd20-Präparates ergeben würden. Nach der Korrosion bei 200 mV in einer n/10 CoSO_4 /n/10 Na_2SO_4 -Lösung ergeben sich neue, stark verbreiterte diskrete Reflexe, die ganz entsprechend auf den Kreisbögen angeordnet sind, die das Beugungsdiagramm von pulverförmigem Pd unter denselben Bedingungen liefert.

Röntgenkleinwinkelstreuung

Für verdünnte, monodisperse Systeme kann man die Streuintensität I nach der sog. GUINIER'schen Näherung (55, 84) wie folgt darstellen:

$$I(h) = w(1-w) \rho_0^2 V v \exp - \frac{1}{3} R_s^2 (2\pi h)^2 \quad \text{bzw.}$$

$$\ln I(h) = \text{const.} - \frac{4\pi^2}{3} R_s^2 h^2$$

Dabei ist $h = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, wobei 2θ der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl ist, w der Volumenanteil der "Teilchen", ρ_0 die Differenz der Elektronendichte zwischen "Teilchen" und "Matrix", V das bestrahlte Volumen, v das Teilchenvolumen und R_s der sog. Streumassenradius.

Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Bei der Elektronenstrahl-Mikroanalyse der korrodierten Martensitplatten ist zu beachten, daß in diesen eine poröse Struktur vorliegt. Innerhalb der korrodierten Martensitplatten muß daher das Volumen des zur Aussendung der charakteristischen Röntgenstrahlung angeregten Materials zunehmen. Ausserdem muß die Absorption der charakteristischen Strahlung innerhalb eines porösen Materials abnehmen. Diese beiden Faktoren führen bei unveränderter Zusammensetzung zu einer Intensitätszunahme der charakteristischen Strahlung von porösen Materialien und machen eine quantitative Analyse praktisch unmöglich.

Röntgenographische Bestimmung des Volumenverhältnisses

V_α / V_ϵ'

Bei einem pulverförmigen oder vielkristallinen mehrphasigen Präparat gilt bei fokussierendem Strahlengang für die integrale Intensität I eines Reflexes die Beziehung:

$$I = \text{const.} \cdot \frac{1}{2} \frac{m F^2 PL e^{-2M}}{v} \frac{V}{\mu_M} ,$$

wobei

- v = Volumen der Elementarzelle der betreffenden Phase
- m = Flächenhäufigkeitsfaktor
- F = Strukturfaktor
- PL = Polarisations- und Lorenzfaktor
- μ_M = linearer Absorptionsfaktor des Gemischs
- V = bestrahltes Volumen der jeweiligen Phase
- e^{-2M} = Debye-Waller-Temperaturfaktor

ist.

Schreibt man den obigen Ausdruck in der Form

$$I = \text{const.} \cdot R \frac{V}{\mu_M}$$

und liegen im Gemisch die beiden Phasen mit gleichen Absorptionskoeffizienten vor (was für martensitische Umwandlungen zutrifft), so ist das gesuchte Verhältnis

$$\frac{V_{\alpha}}{V_{\epsilon'}} = \frac{I_{\alpha} \cdot R_{\epsilon'}}{I_{\epsilon'} \cdot R_{\alpha}}$$

Ferner gilt bei der Abwesenheit weiterer Phasen

$$V_{\alpha} + V_{\epsilon'} = 100 \text{ \%}.$$

Die Messung des gesuchten Intensitätsverhältnisses erfolgte an einem Diffraktometer mit einem Szintillationszähler und gefilterter Co-K_α-Strahlung. Das Präparat war ein vielkristallines Blech mit einer mittleren Korngröße von 100 μ. Die Verwendung des Diffraktometers macht das Verfahren sehr anfällig gegen Textureffekte, die bei den binären Co-Ni-Legierungen prinzipiell zu erwarten sind (103).

Durch eine zweite Messung, bei der das Präparat um 90° gedreht wurde, konnte jedoch sichergestellt werden, daß die gemessenen Intensitäten durch Textureffekte nicht wesentlich verfälscht sind. Das Meßergebnis am unverformten Präparat wurde bereits in der Abb. 8 dargestellt. Man erkennt, daß dort das Dublett K_{α1}/K_{α2} nicht aufgelöst wird, obwohl das Auflösungsvermögen der Apparatur dazu ausreichend ist. In ähnlicher Weise wie bei den Reflexen der hdP.-Phase könnte dies auf einer durch Stapelfehler hervorgerufenen Linienverbreiterung beruhen, wie sie von PATERSON (104) beschrieben wurde.

Abb. 9 zeigt das entsprechende Meßergebnis nach plastischer Verformung. Man erkennt eine weitere Verbreiterung der Linien des kfz.-Gitters und das Auftreten des (10 $\bar{1}$ 1)-Reflexes des hdP.-Gitters. Der Reflex (0002) fällt offenbar mit dem Reflex (111) des kfz.-Gitters zusammen und kann zu dessen erhöhter Verbreiterung beitragen.

Eine Linienverschiebung zwischen den beiden kfz.-Reflexen (111) und (200), wie sie nach PATERSON (104) durch die Einführung von Deformationsstapelfehlern auftreten sollte, findet, wie ein Vergleich mit der Abb. 8 lehrt, nicht statt, so daß als Ursache der zusätzlichen Linienverbreiterung Gitterverzerrungen vermutet werden. Das verformungsinduzierte Auftreten der hdP.-Phase kann man dagegen formell mit der Einfüh-

rung von Wachstumsstapelfehlern auf jeder (111)-Fläche des kfz.-Gitters beschreiben. Im vorliegenden Fall entstehen diese Stapelfehler aber bei der plastischen Verformung (105).

Zur Bestimmung des gesuchten Intensitätsverhältnisses $I_{\alpha} / I_{\epsilon}$, wurden die Reflexe (10 $\bar{1}$ 1) und (200) verwendet und es ergibt sich $I_{(200)} / I_{(10\bar{1}1)} = 2,68$. Die weitere Auswertung führt zu den in der Tabelle 4 dargestellten Werten, wobei der Debye-Waller-Temperaturfaktor infolge der engen Nachbarschaft der beiden Reflexe vernachlässigt wird. Durch Einsetzen dieser Werte erhält man $V_{\alpha} = 1,55 V_{\epsilon}$, was schließlich zu

$$\begin{aligned} V_{\alpha} &= 61 \% \\ V_{\epsilon} &= 39 \% \end{aligned}$$

führt.

Segregation an Stapelfehlern

Nach GUARD und FINE (106) kann die Segregation von Legierungsatomen an Stapelfehlern im Gleichgewicht mit der Beziehung

$$x_2^a = - \frac{x_1^b a_2^b b^2}{2 kT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2^b} \right)$$

berechnet werden. Dabei ist $x_i^{a,b}$ die Überschußkonzentration der i-ten Komponente in der Stapelfehlerphase a oder im ungestörten Gitter b, a_i die entsprechende Aktivität, σ die Stapelfehlerenergie und b die Länge eines Ver-setzungsstücks.

Da Pd ähnlich wie Ni die kfz. α -Phase stabilisiert, sollte $\partial \sigma / \partial a_2^b$ in den vorliegenden Legierungen positiv sein, so daß eine negative Adsorption des Pd an den Stapelfehlern der kfz.-Phase möglich wird. In der hdp.-Phase sollten dagegen umgekehrte Verhältnisse vorliegen. Es ist aber zu beachten, daß dort die Stapelfehler in so hoher Dichte vorliegen, daß auch im Falle einer positiven Adsorption des Pd die Bereiche mit hexagonaler Stapelfolge an Pd verarmen könnten.

11. Literaturverzeichnis

1. H.Gerischer in: Korrosion 16, E.Rabald und W.Fritsche Herausg., Verlag Chemie, Weinheim 1963
2. H.W.Pickering und C.Wagner: J.Electrochem. Soc. 114, 698 (1967)
3. C.Wagner: J.Electrochem. Soc. 103, 571 (1956)
4. J.Harrison und C.Wagner: Acta Met. 7, 722 (1956)
5. P.R.Swann: Corrosion* 25, 147 (1969)
6. P.R.Swann und W.R.Duff: Met. Trans. 1, 73 (1970)
7. P.R.Swann in: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys. J.C.Scully Herausg., NATO Sc.Aff.Div., Brüssel 1971
8. P.R.Swann in: U.R. Evans Conference on Localized Corrosion R.W. Staehle Herausg., Houston 1974
9. R.Bakish und W.D.Robertson: Trans.AIME 206, 1277 (1956)
10. R.Bakish und W.D.Robertson: Acta Met. 4, 342 (1956)
11. H.Gerischer und H.Rickert: Z.Metallkde 46, 681 (1955)
12. H.W.Pickering in: Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. NACE, Houston 1969, S.159
13. P.R.Swann und J.D.Embury in: High Strength Materials, V.F. Zackay ed., Wiley, New York 1965
14. H.J.Engell und M.O.Speidel: Werkst.u.Korros.20, 281 (1969)

15. H.J.Engell in: Zitat 7, S.86
16. P.R.Swann: Corrosion 19, 102 t (1963)
17. N.Ohtani und R.A.Dodd: Corrosion 21, 161 (1965)
18. F.Schreiber und H.J.Engell: Werkst.u.Korros.23, 255 (1972)
19. W.Pfeiffer und A.Seeger: phys.stat.sol.2, 688 (1962)
20. L.Graf und W.Wittich: Werkst.u.Korros.17, 385/471/595 (1966)
21. L.Graf und N.Wieling: Werkst.u.Korros. 22, 35 (1971)
22. J.Meissner: Z.Metallkde. 50, 207 (1959)
23. F.Pfaff: Z.Metallkde. 53, 411 (1962)
24. M.Hansen und K.Anderko: Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill, New York 1958
25. A.R.Troiano und J.L.Tokich: Trans.AIME 175, 728 (1948)
26. M.Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Springer, Berlin 1936
27. J.B.Hess und C.S.Barrett: Trans.AIME 194, 645 (1952)
28. E.deLamotte und C.Altstetter: Trans.AIME 245, 651 (1969)
29. F.Sebilleau und H.Bibring in: The Mechanism of Phase Transformations in Metals. The Inst.of Metals, London 1956
30. U.Denlinger: Theoretische Metallkunde. Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955, S.182

31. G.Wassermann: Metallwirtschaft 11, 61 (1932)
32. A.Seeger: Z.Metallkde. 44, 247 (1953)
33. A.Seeger: Z.Metallkde. 47, 653 (1956)
34. C.R.Houska, B.L.Averbach und M.Cohen: Acta Met. 8, 81 (1960)
35. H.M.Thieringer und H.Strunk: Z.Metallkde. 60, 584 (1969)
36. R.Berner und H.Kronmüller in: Moderne Probleme der Metallphysik. A.Seeger Herausg., Springer, Berlin 1965
37. A.Seeger in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals. Wiley, New York 1957
38. H.Kronmüller: Z.Physik 154, 574 (1959)
39. H.Kronmüller in: Grundlagen des Festigkeitsverhaltens von Metallen. Akademie-Verlag, Berlin 1965
40. R.M.Latanision und R.W.Staehle: Acta Met. 17, 307 (1969)
41. C.K.L.Davies et al.: Acta Met. 21, 1343 (1973)
42. A.Korbel und S.Gorczyca: Fiz. met. metalloved. 31, 606 (1971)
43. Physical Metallurgy, R.W.Cahn ed., North Holland Publishing Comp., Amsterdam 1970.
44. H.Kaesche: Die Korrosion der Metalle. Springer, Berlin 1966
45. N.Sato und G.Okamoto: J.Electrochem.Soc. 110, 605 (1963)
46. H.J.Rätzer-Scheibe und H.G.Feller: Z.Metallkde. 63, 351 (1972)

47. J.Tousek: Werkst. u. Korros. 25, 496 (1974)
48. W.B.Crow und J.R.Myers: Proceed. 3rd Int.Congress on Metallic Corrosion. Moskau 1966, S. 501
49. L.Epelboin und Mitarb.: Electrochem. Acta 18, 509 (1973)
50. K.Schwabe in: Korrosionsschutzprobleme, K.Schwabe Herausg., Leipzig 1969
51. O.S.Heavens: Optical Properties of Thin Solid Films. Butterworth Sc. Publ., London 1955
52. N.Feldstein u. Mitarb.: J.Electrochem.Soc.121, 738 (1974)
53. W.B.Pearson: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, 1958
54. A.Craievich und A.Guinier: Acta Met. 21, 1327 (1973)
55. A.Guinier und G.Fournet: Small-Angle Scattering of X-Rays. J.Wiley & Sons, New York 1955
56. M.Beller und V.Gerold: Z.Metallkde. 61, 659 (1970)
57. M.L.Kronenberg et. al.: J.Electrochem. Soc. 110, 1007 (1963)
58. Z.Szklaraska-Smialowska: Corr. Science 11, 209 (1971)
59. F.G.Hodge und B.E.Wilde: Corrosion 26, 146 (1970)
60. M.Zamin und M.B. Ives: Corrosion 29, 319 (1973)
61. H.W.Pickering und P.J.Byrne: J.Electrochem.Soc. 118, 209 (1971)

62. Th.Heumann und R.Schürmann: Z.Phys. Chem. 226, 193 (1964)
63. Th.Heumann und R.Schürmann: Ber. Bunsenges. phys.Chem. 67, 601, 1964
64. A.Honkasalo: Corrosion 29, 273 (1973)
65. R.A.Oriani: Diskussionsbemerkung, s.Zitat 12
66. W.Prause: Dissertation, Clausthal 1969
67. H.Neuer: Zeiss Informationen Nr. 60, 65 (1966)
68. B.L.Averbach und M.Cohen: Trans. AIME 176, 401 (1948)
69. O.S.Edwards und H.Lipson: Proc. Roy. Soc. (London) A 180, 268 (1942)
70. A.J.C.Wilson: Proc. Roy. Soc. (London) A 180, 277 (1942)
71. C.R.Houska und B.L.Averbach: Acta Cryst. 11, 139 (1958)
72. T.R.Anantharaman und J.W.Christian: Acta Cryst. 9, 479 (1956)
73. E.Votava: J.Inst.Met. 90, 129 (1961/62)
74. O.Nishikawa und E.W.Müller: J.appl.Phys. 38, 3159 (1967)
75. P.B.Hirsch und Mitarbeiter: Electron Microscopy of Thin Crystals. Butterworths, London 1965
76. M.J.Wheelan und P.B.Hirsch: Phil. Mag. 8, 1121 (1957)

77. M.J.Whelan und P.B.Hirsch: Phil.Mag.8, 1303 (1957)
78. H.Gleiter: Phys.stat.sol. 45, 9 (1971)
79. H.Gleiter und Mitarb.: Acta Met. 16, 1056 (1968)
80. P.H.Pumphrey und K.M.Bowkett: Phil.Mag.24, 255 (1971)
81. H.Gleiter und H.P.Klein: Phil.Mag. 27, 1009 (1973)
82. J.D.Harston und J.C.Scully: Corrosion 25, 493 (1969)
83. J.C.Scully: s.Zitat 7
84. W.D.Robertson und A.S.Tetelmann: Strengthening Mechanismus in Solids. ASM, Metals Park, Ohio (1962)
85. R.Glocker: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Springer, Berlin 1971
86. U.Dehlinger und A.Kochendörfer: Z.Metallkde.31, 231 (1939)
87. B.E.Warren und B.L.Averbach: J.Appl.Phys. 21, 595 (1950) ibid. 23, 497 (1952)
88. H.W.Pickering: J.Electrochem.Soc. 115, 690 (1968)
89. B.Ilschner: Z.Metallkde. 55, 153 (1964)
90. L.Graf und H.Klatte: Z.f.Phys.Chem., N.F., 11, 342 (1957)
91. J.E.Hilliard und Mitarb.: Acta Met. 8, 26 (1960)
92. E.D.Hondros in: Interfaces Conference, Melbourne. Butterworths 1969

93. Y.A.Skakov und Y.O.Mezenny: Fiz.metal.metalloved.
15, 280 (1963)
94. F.Mazza und N.D.Greene: Cpt.rendus du 2-ème Symp.
Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion.
Ferrara 1965
95. H.J.Rätzer-Scheibe und H.G.Feller: Corr.Science
13, 11 (1973)
96. L.Graf und J.Budke: Z.Metallkde. 46, 378 (1955)
97. T.P.Hoar: s.Zitat 7, S. 105
98. H.Schopper: Z.Phys. 130, 565 (1951)
99. Landolts Tabellen 1905, S. 610
100. N.D.Thomashov: Proc. 4th Int.Congress on Metallic
Corrosion, Amsterdam 1969
101. A.Takamura und Mitarbeiter: s. Zitat 100, S. 466
102. D.Beischer: Z.Elektrochem. 44, 375 (1938)
103. F.Haessner: Z.Metallkde. 54, 79 (1963)
104. M.S.Paterson: J.Appl.Phys. 23, 805 (1952)
105. J.W.Christian und J.Spreadborough: Phil.Mag. 8, 1069
(1956)
106. R.W.Guard und M.E.Fine: Trans.AIME 233, 1383 (1965)

12. Tabellen und Bilder

Tabelle 1: Mittlere Korngröße $\bar{d}$ von NiCoPd-Legierungen

<u>Legierung</u>	<u>$\bar{d}$ [μ]</u>
NiPd10	250
NiCo36Pd10	115
CoNi27Pd10	150
CoNi15Pd10	165

Tabelle 2: Stromdichten der interkristallinen Korrosion von NiCoPd2-Legierungen

<u>Legierung</u>	<u>Potential</u>	<u>Geschwindigkeit der IK</u>			<u>Stromdichte d.IK</u>
NiPd2	85 mV	10,5	mm/Jahr	0,97	mA/cm ²
NiCo20Pd2	85 "	43,8	"	4,05	"
CoNi39Pd2	85 "	78,5	"	7,26	"
CoNi39Pd2	35 "	42,0	"	3,89	"
CoNi39Pd2	-5 "	23,7	"	2,19	"
CoNi34Pd2	85 "	94,6	"	8,75	"
CoNi27Pd2	85 "	83,2	"	7,7	"

Tabelle 3: Mikrohärté H_V der ϵ' -Phase bei einer Prüflast von 10 p

<u>Vorgeschichte</u>	<u>Mikrohärté</u>
keine Korrosion	140 kp/mm ²
42 h bei -5 mV	125 "
42 h bei 15 mV	48,5 "
42 h bei 35 mV	21 "

Tabelle 4: Daten zur röntgenographischen Bestimmung der Phasenanteile in der Legierung CoNi₂₄Pd₂

Linie	$v \text{ [kX}^3]$	f	F^2	m	PL	R
(200)	44	18,1	$16 f^2$	6	2,76	44,78
(10 $\bar{1}$ 1)	22	18,5	$3 f^2$	12	2,93	25,86

Tabelle 5: Versuche zur Spannungsrißkorrosion von NiCoPd₁₀-Legierungen

Legierung	Nennspannung	Elektrodenpot.		Standzeit	
NiPd ₁₀	$0,8 \sigma_B \hat{=} 57,1 \text{ kp/mm}^2$	400 mV _H		4	h
CoNi ₂₇ Pd ₁₀	$2 \sigma_{0,2} \hat{=} 51$	"	335 "	0,1	h
CoNi ₂₇ Pd ₁₀	$0,8 \sigma_B \hat{=} 69,3$	285 "		0,75	h
CoNi ₂₇ Pd ₁₀	45	"	195 "	16	h
	45	"	165 "	80	h
CoNi ₁₅ Pd ₁₀	45	"	240 "	0,2	h
CoNi ₁₅ Pd ₁₀	45	"	190 "	» 0,2	h
CoNi ₁₅ Pd ₁₀	45	"	160 "	» 0,2	h

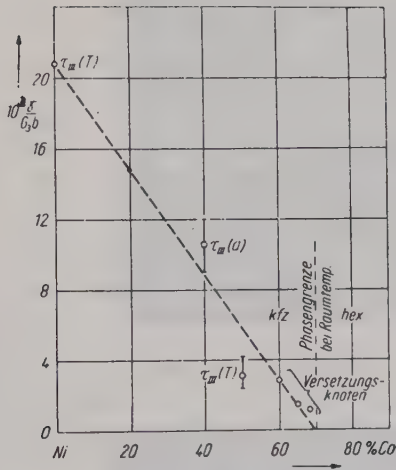


Abb.1 Verlauf der Stapel-
fehlerenergie im
System Ni-Co
nach W.PFEIFFER und
A.SEEGER (19)

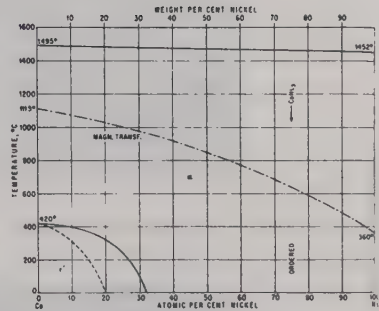


Abb.2 Zustandsdiagramm des Systems Ni-Co nach HANSEN und ANDERKO (24)

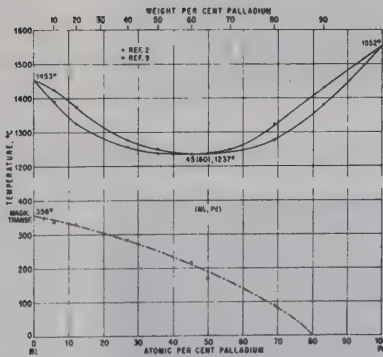


Abb. 3 Zustandsdiagramm des Systems Ni-Pd nach HANSEN und ANDERKO (24)

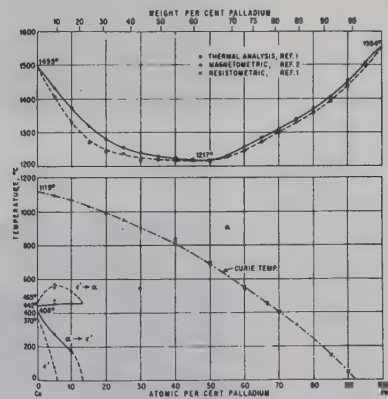


Abb.4 Zustandsdiagramm des Systems Co-Pd nach HANSEN und ANDERKO (24)

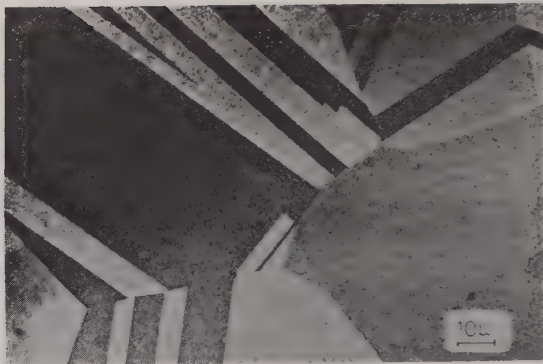


Abb.5 Gefüge der Legierung CoNi27Pd2. (unverformt)



Abb.6 Gefüge der Legierung CoNi27Pd2 nach einer plastischen Verformung um 5 %.

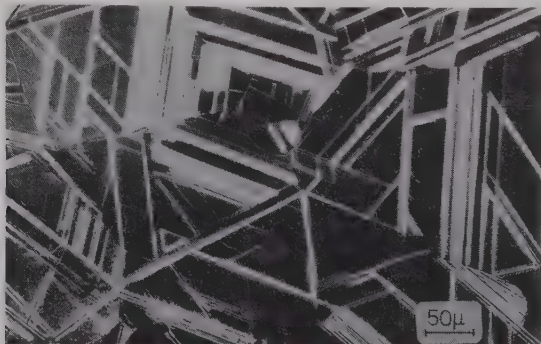


Abb.7 Gefüge der Legierung CoNi24Pd2. (unverformt)

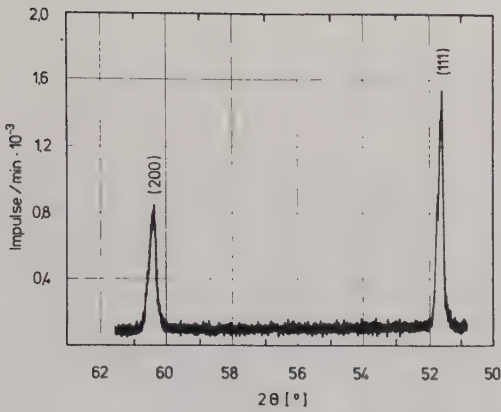


Abb.8

Röntgenbeugungs-
diagramm der Le-
gierung CoNi27Pd2.
(unverformt)

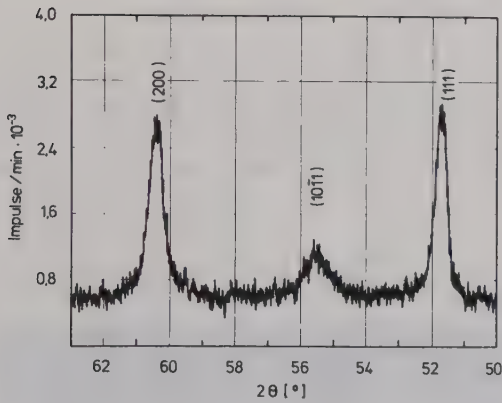


Abb.9

Röntgenbeugungs-
diagramm der Le-
gierung CoNi27Pd2.
(10 % plastisch
verformt)

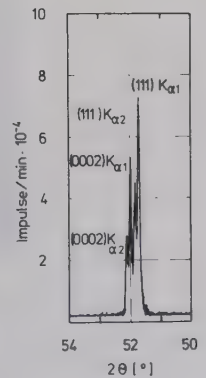
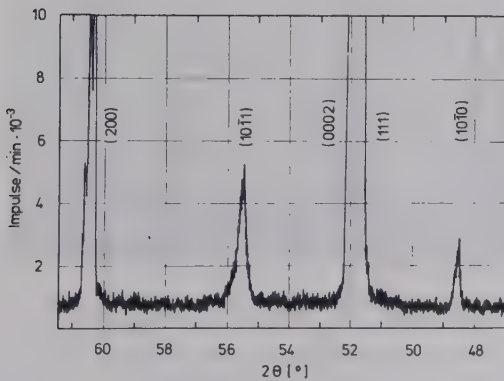


Abb.10 Röntgenbeugungsdiagramm der Legierung CoNi24Pd2. (unverformt)

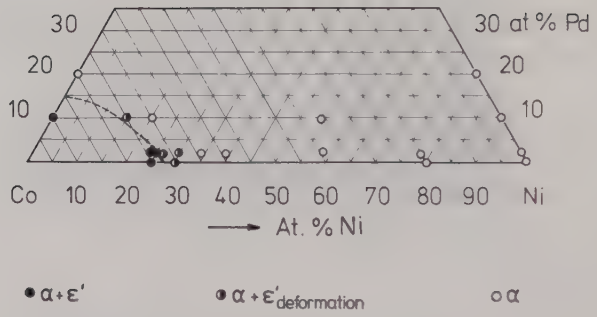


Abb.11 Zusammensetzung und Konstitution der untersuchten Legierungen

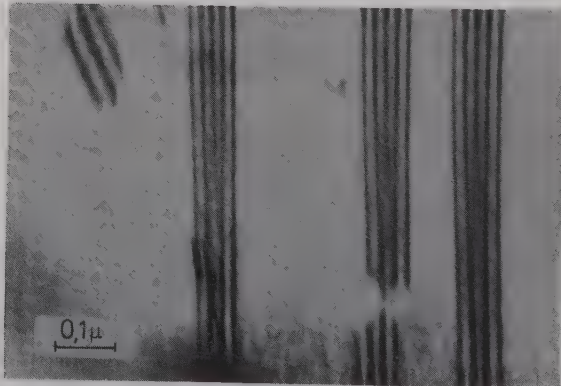


Abb.12 Stapelfehler in der Legierung CoNi_{29,5}Pd₂

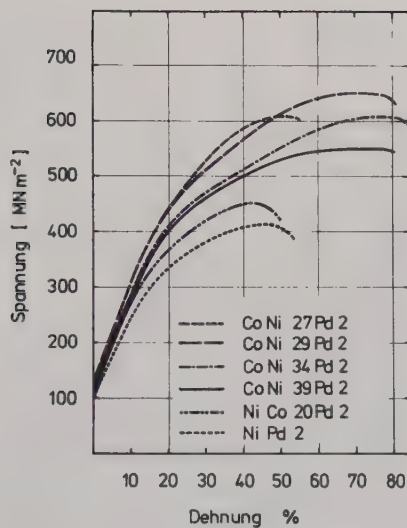


Abb. 13 Spannungs-Dehnungsdiagramme von NiCoPd₂-Legierungen

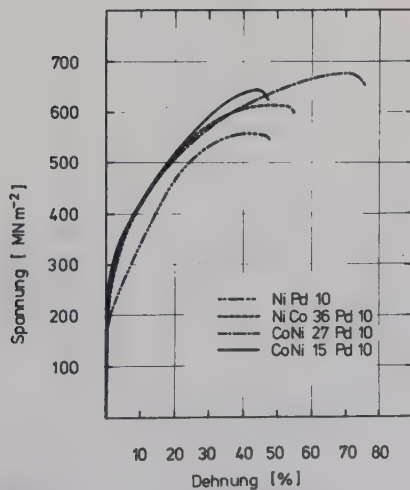


Abb. 14 Spannungs-Dehnungsdiagramme von NiCoPd₁₀-Legierungen

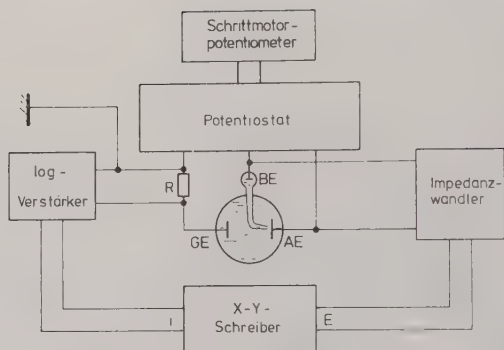


Abb.15

Blockschaltbild des Versuchsaufbaues zur Messung von Stromspannungskurven.
AE = Arbeitselektrode,
BE = Bezugselektrode,
GE = Pt-Gegenelektrode

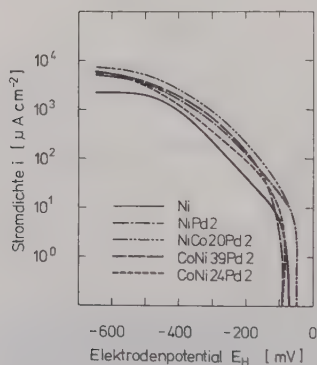


Abb.16

Kathodische Äste der Stromspannungskurven von Ni und NiCoPd2-Legierungen in $m/10 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 2$.

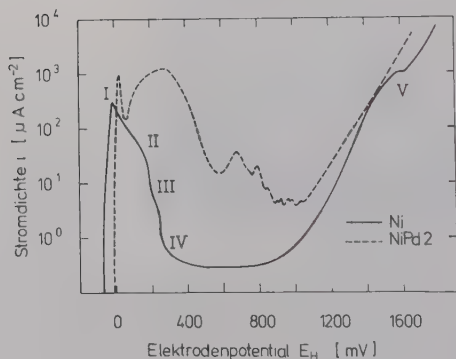


Abb.17

Anodische Äste der Stromspannungskurven von Ni und NiPd2 in $m/10 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 2$.

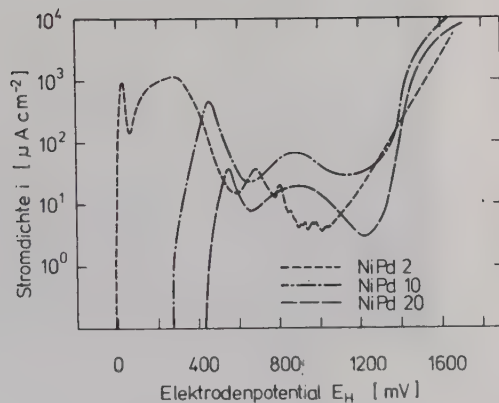


Abb. 18 Anodische Äste der Stromspannungskurven von Ni-Pd-Legierungen in m/10 Na_2SO_4 , pH = 2

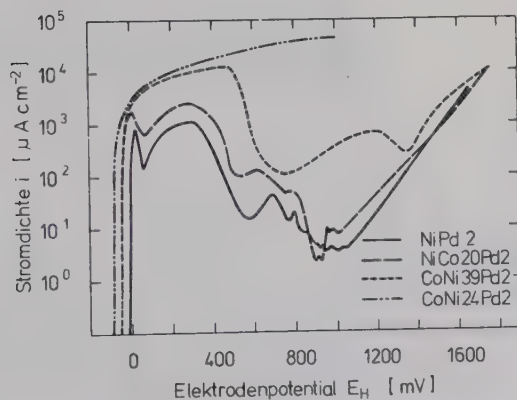


Abb. 19 Anodische Äste der Stromspannungskurven von NiCoPd2-Legierungen in m/10 Na_2SO_4 , pH = 2

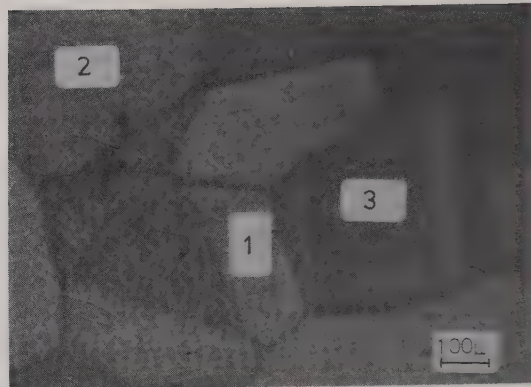


Abb.20 Interferenzfarben auf einer NiPd₂-Elektrode nach einer Versuchsdauer von 68 min.

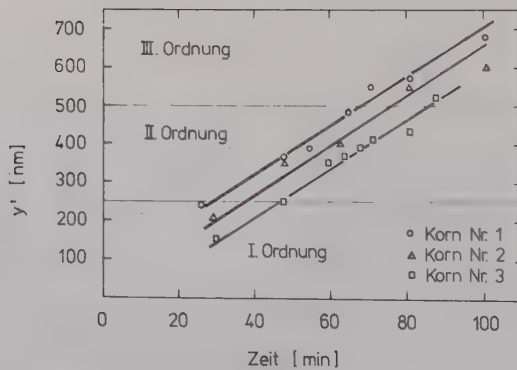


Abb.21 Dicke y' einer Luftschicht gleicher Interferenzfarbe in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

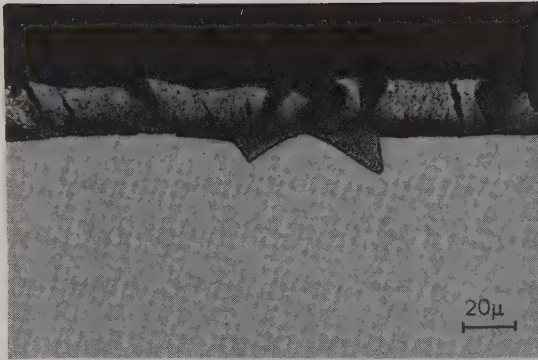


Abb.22

Reaktionszone der selektiven Korrosion

NiPd2, n/10 Na_2SO_4 , pH = 2, 85 mV, 72 h

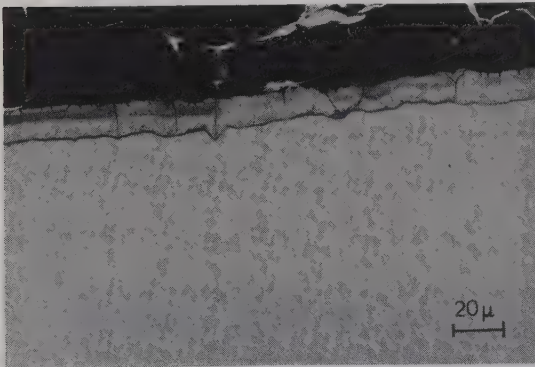


Abb.23

Reaktionszone der selektiven Korrosion

NiPd20, n/10 H_2SO_4 , 550 mV, 51 h

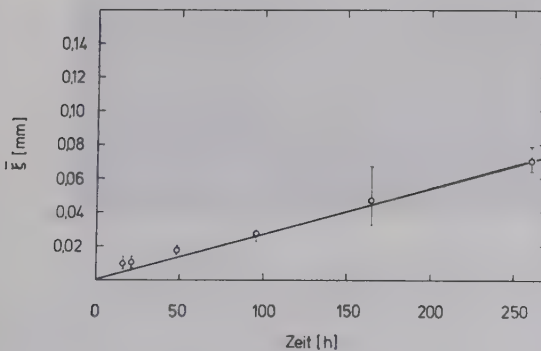


Abb.24

Mittlere Dicke $\bar{x}$ der Zone selektiver Korrosion als Funktion der Zeit. NiPd20, n/10 H_2SO_4 , 550 mV.

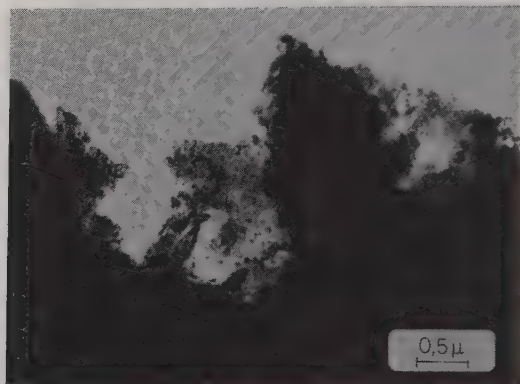


Abb.25 Durchstrahlungsaufnahme (Hellfeld) der abgelösten Deckschicht von NiPd 2.

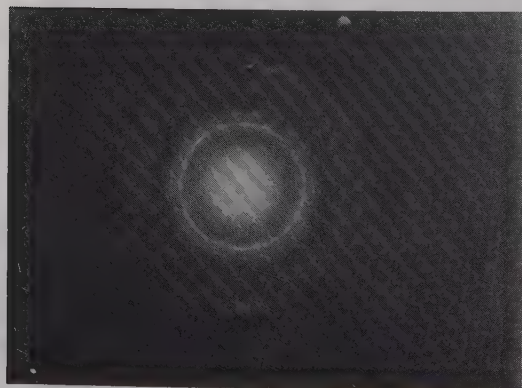


Abb.26 Feinbereichs-Elektronenbeugung der abgelösten Deckschicht von NiPd2.

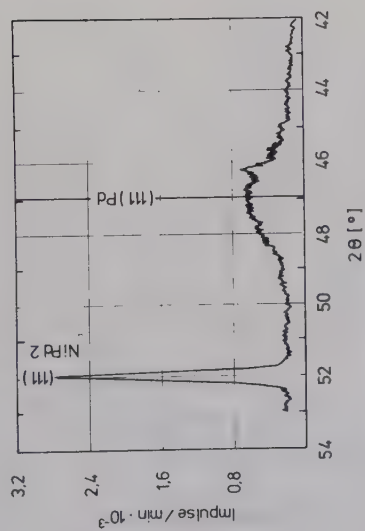


Abb. 27 Röntgenbeugungsdiagramm von NiPd₂
48 h in n/10 Na₂SO₄, pH = 2, 330 mV

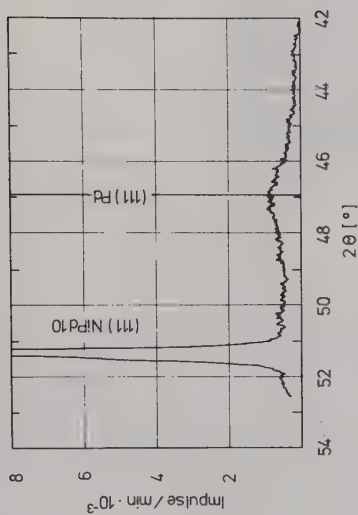


Abb. 28 Röntgenbeugungsdiagramm von NiPd10
24 h in n/10 Na₂SO₄, pH = 2, 500 mV

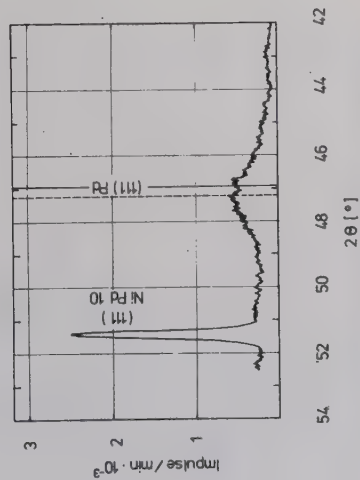


Abb. 29 Röntgenbeugungsdiagramm von NiPd10
48 h in n/10 Na₂SO₄, pH = 2, 500 mV
(--- Linienschwerpunkt)

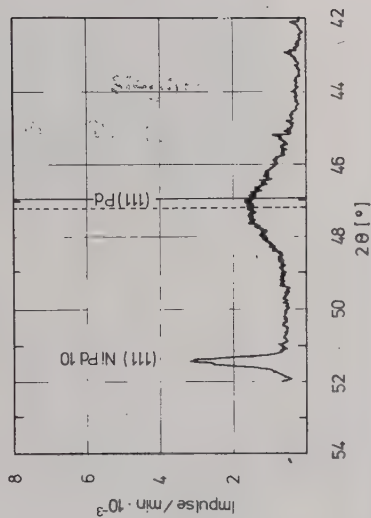


Abb. 30 Röntgenbeugungsdiagramm von NiPd10
72 h in n/10 Na₂SO₄, pH = 2, 500 mV
(--- Linienschwerpunkt)

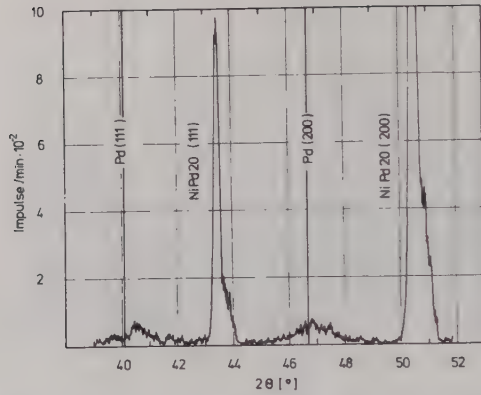


Abb.31 Röntgenbeugungsdiagramm von NiPd₂₀, korrodiert in n/10 H₂SO₄ bei einem Elektrodenpotential von 560 mV.

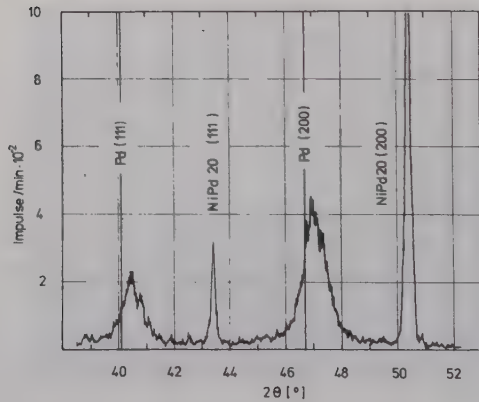


Abb.32 Röntgenbeugungsdiagramm von NiPd₂₀, korrodiert in n/10 H₂SO₄ bei einem Elektrodenpotential von 560 mV.

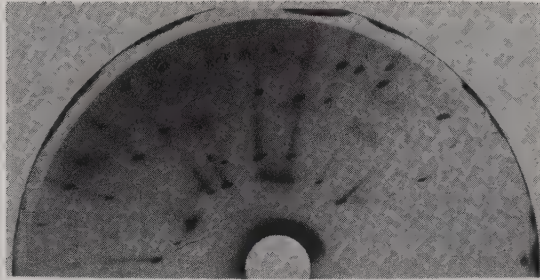


Abb.33 Drehkristallaufnahme eines korrodierten CoPd20-Einkristalls, 24 h in $n/10$ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CoSO}_4$, 300 mV.

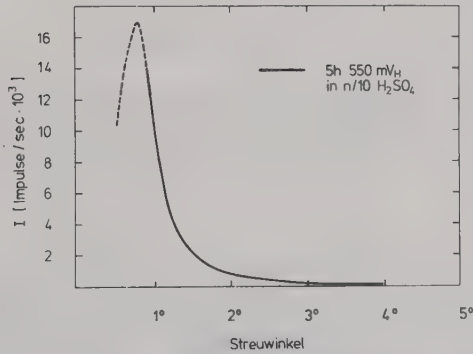


Abb.34 Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung einer korrodierten Folie der Legierung NiPd20 in Abhängigkeit vom Streuwinkel.

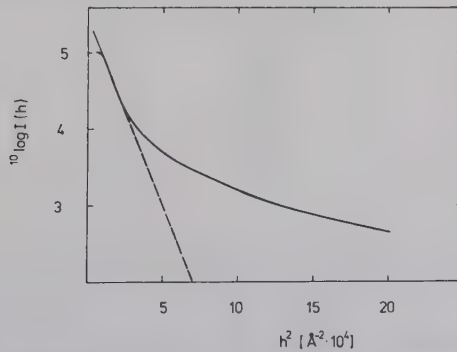


Abb.35 Auftragung der Streuintensität nach der GUINIER'schen Näherung.

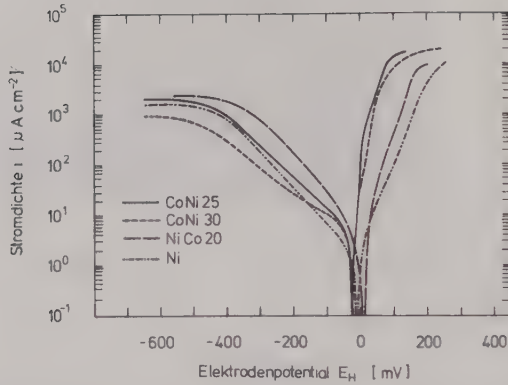


Abb. 36 Kathodische und anodische Äste der Stromspannungskurven von reinem Ni und von binären Co-Ni-Legierungen in n/10 NaCl vom pH 2,0.

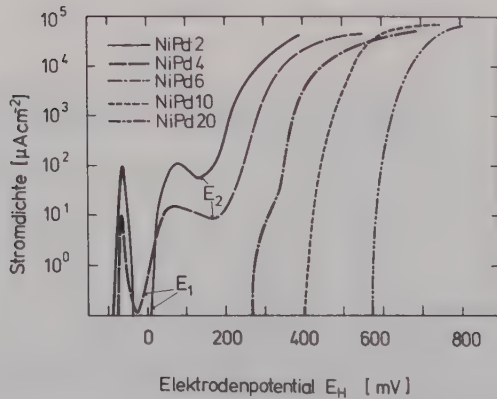


Abb. 37 Stromspannungskurven von Ni-Pd-Legierungen in n/10 NaCl vom pH = 2,0.

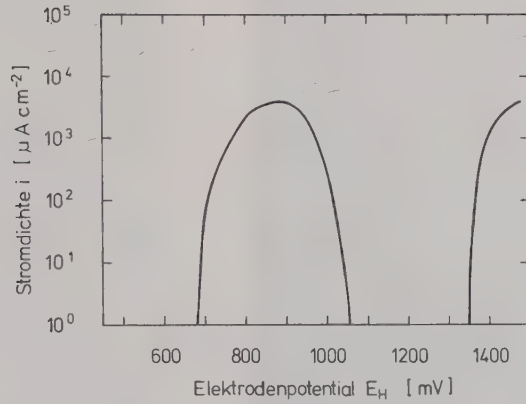


Abb.38 Anodische Stromspannungskurve von Pd in n/10 NaCl vom pH 2,0.

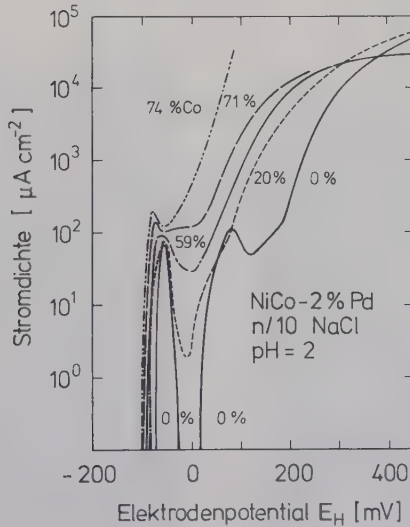


Abb.39 Einfluß der Co-Konzentration auf die anodischen Stromspannungskurven von NiCoPd2-Legierungen in n/10 NaCl vom pH 2,0.

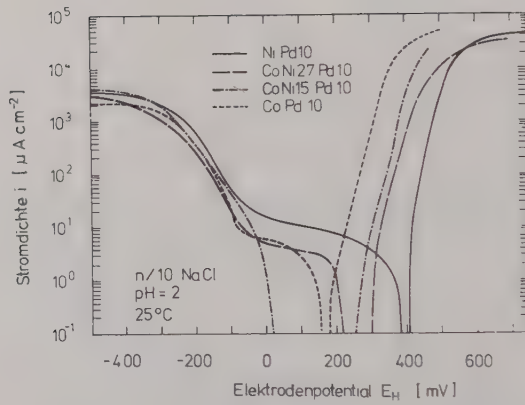
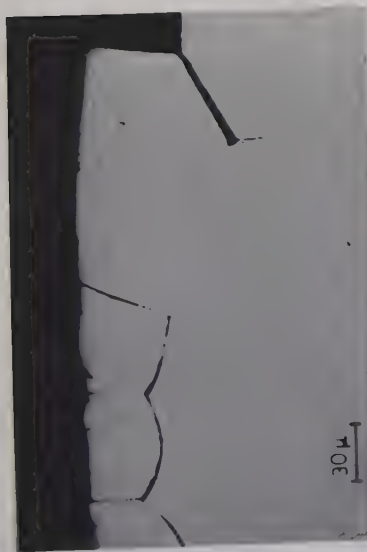


Abb.40 Kathodische und anodische Stromspannungskurven von NiCoPd10-Legierungen in n/10 NaCl vom pH 2,0.



a)

NiPd2

85 mV, 95 h



b)

NiCo20Pd2

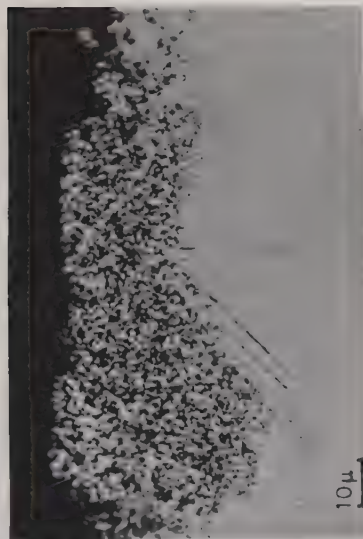
85 mV, 75 h



c)

CoNi39Pd2

85 mV, 85 h



d)

CoNi29,5Pd2

85 mV, 60 h

Abb. 41 Erscheinungsformen der lokalisierten selektiven Korrosion an unverformten kfz. NiCoPd2-Legierungen in n/10 NaCl, pH = 2.

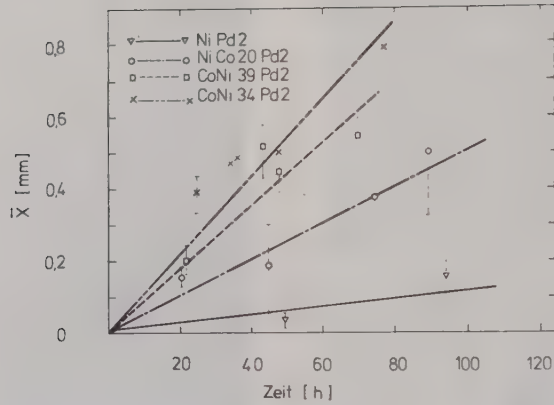


Abb.42 Eindringtiefe $\bar{x}$ der interkristallinen Korrosion von NiCoPd2-Legierungen bei 85 mV in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

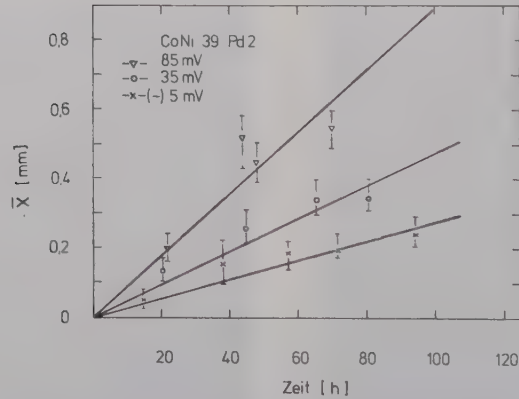
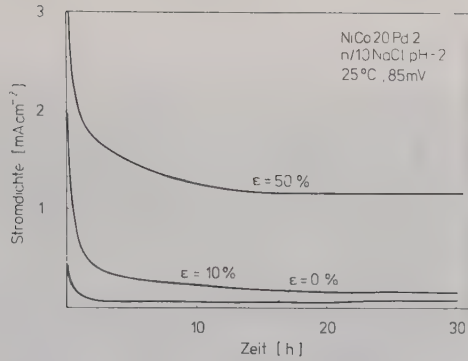
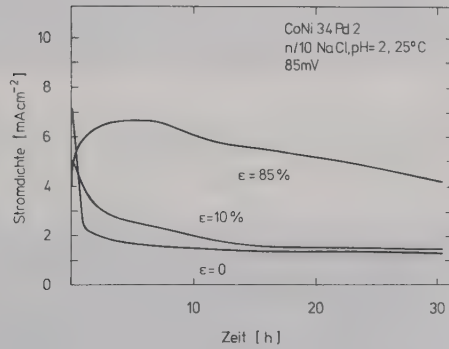


Abb.43 Eindringtiefe $\bar{x}$ der interkristallinen Korrosion in der Legierung CoNi39Pd2 bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

a)



b)



c)

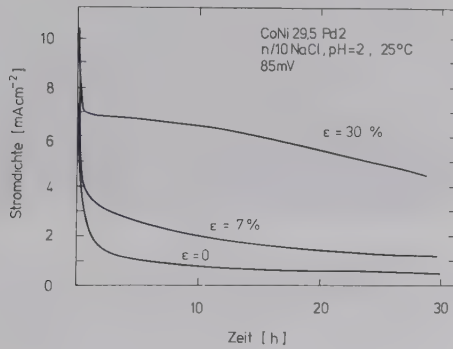


Abb.44 Stromdichte-Zeit-Kurven von NiCoPd2-Legierungen in Abhängigkeit von der Probendehnung ϵ .



Abb.45 Lokalisierte Korrosion der Legierung NiCo20Pd2 nach einer plastischen Dehnung von $\epsilon = 10\%$. n/10 NaCl, pH = 2, 85 mV, 30 h.



Abb.46 Lokalisierte Korrosion der Legierung NiCo20Pd2 nach einer plastischen Dehnung bis zur beginnenden Brucheinschnürung, $\epsilon = 50\%$. n/10 NaCl, pH = 2, 85 mV, 30 h.

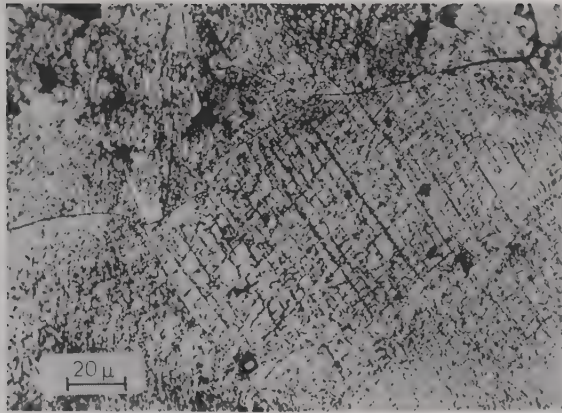


Abb.47 Lokalisierte Korrosion der Legierung CoNi₃₄Pd₂ nach einer plastischen Dehnung, $\epsilon = 10 \%$ n/10 NaCl, pH = 2, 85 mV, 30 h.

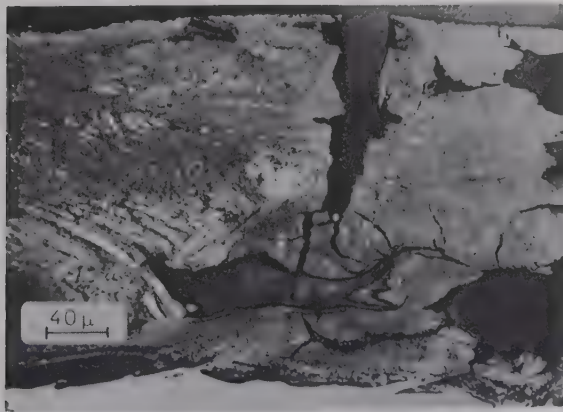


Abb.48 Lokalisierte Korrosion der Legierung CoNi₃₄Pd₂ nach einer plastischen Verformung bis zur beginnenden Brucheinschnürung, $\epsilon = 85 \%$ n/10 NaCl, pH = 2, 85 mV, 30 h.

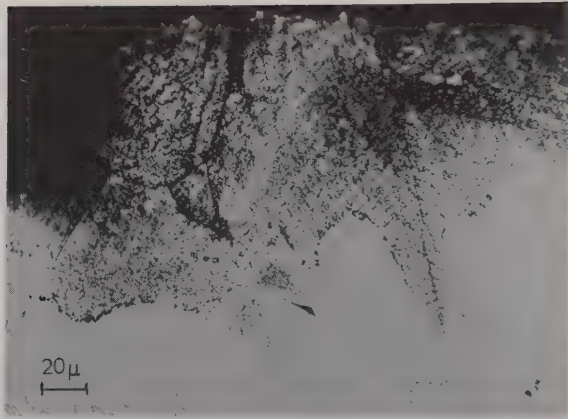


Abb.49 Lokalisierte Korrosion der Legierung CoNi29,5Pd2 nach einer plastischen Dehnung von $\epsilon = 2\%$.
n/10 NaCl, pH = 2, 85 mV, 30 h.

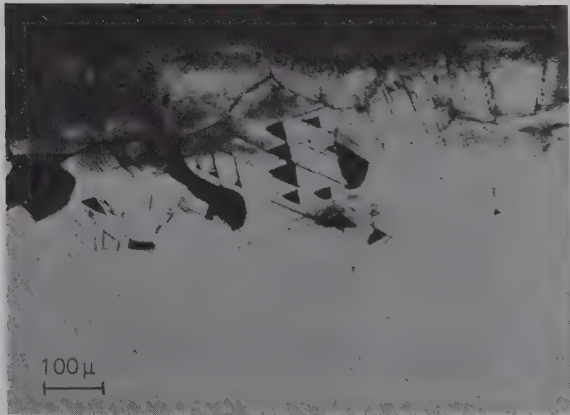


Abb.50 Lokalisierte Korrosion der Legierung CoNi29,5Pd2 nach einer plastischen Dehnung von $\epsilon = 7\%$.
n/10 NaCl, pH = 2, 85 mV, 31,5 h.



Abb.51 Lokalisierte selektive Korrosion der Legierung
CoNi_{29,5}Pd₂ nach einer plastischen Dehnung, $\epsilon = 30\%$.
n/10 NaCl, pH = 2, 85 mV, 24 h.

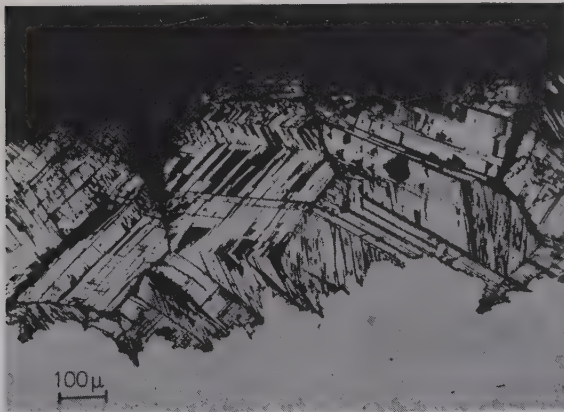
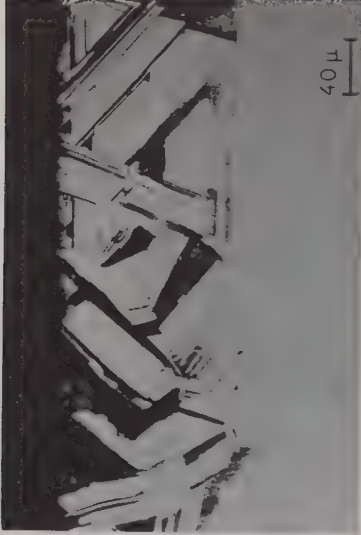


Abb.52 Lokalisierte selektive Korrosion der Legierung
CoNi₂₇Pd₂ nach einer plastischen Verformung
von $\epsilon = 10\%$.
n/10 NaCl, pH = 2, 85 mV, 24 h.



a)

CoNi₂₄Pd₂ - 5 mV , 42 h



CoNi₂₄Pd₂ 15 mV , 42 h



c)

CoNi₂₄Pd₂ 35 mV , 42 h



CoNi₂₄Pd₂ 75 mV , 42 h

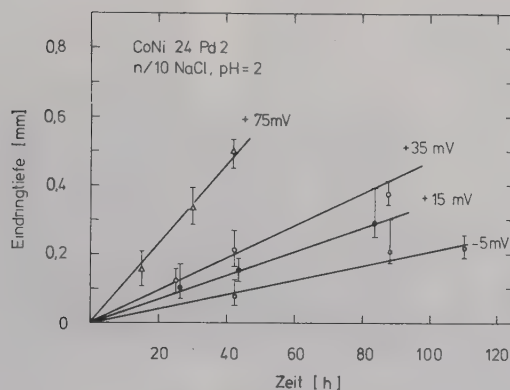


Abb.54 Mittlere Eindringtiefe $\bar{x}$ der selektiven Korrosion in den Martensitplatten der Leg. CoNi₂₄Pd₂ bei verschiedenen Elektrodenpotentialen.

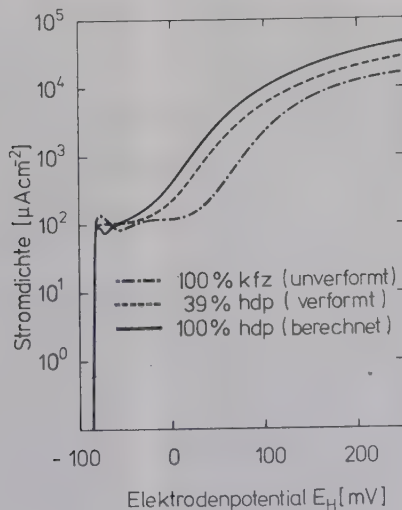


Abb.55 Anodische Äste der Stromspannungskurven der Legierung CoNi₂₇Pd₂ bei unterschiedlichem Flächenanteil der hdp. ϵ' -Phase (unter Vernachlässigung der IK).

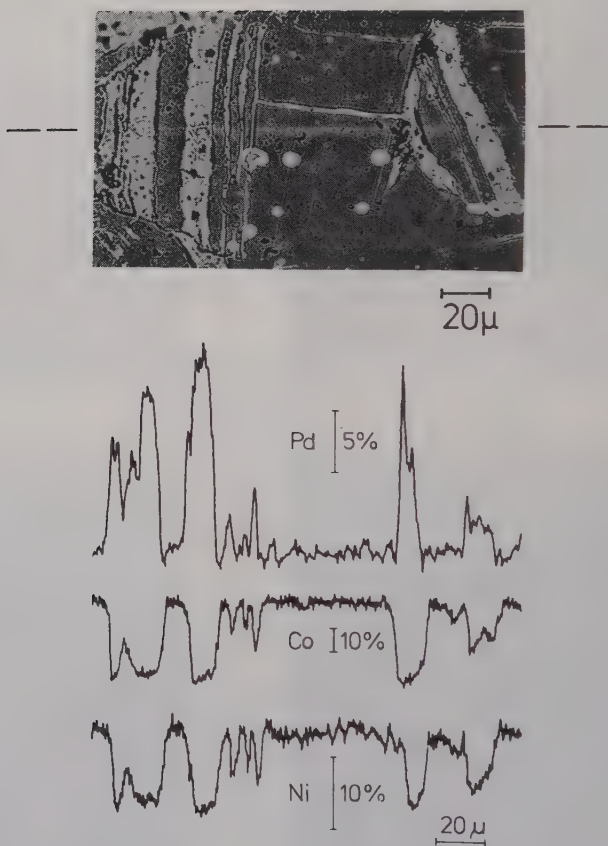
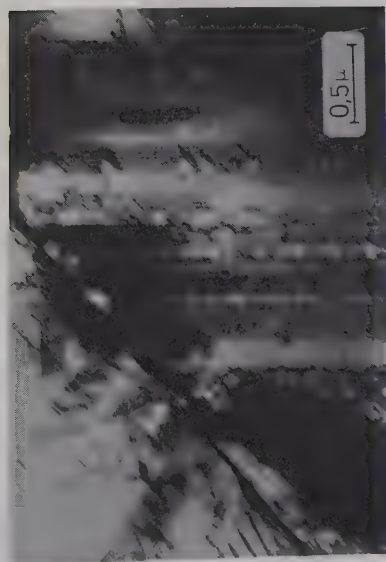


Abb.56 Elektronenstrahl-Mikroanalyse von $\text{CoNi}_{24}\text{Pd}_2$, korrodiert bei 35 mV_H , 96 h (— — Spur des Elektronenstrahls).



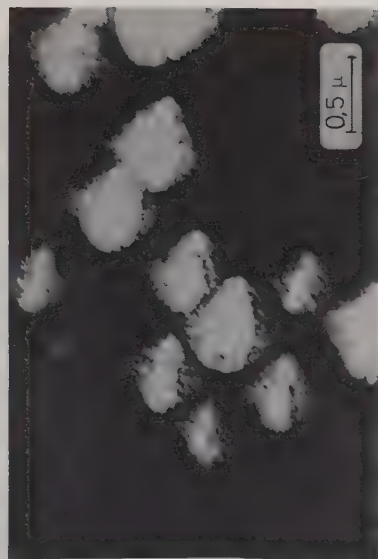
a)



b)



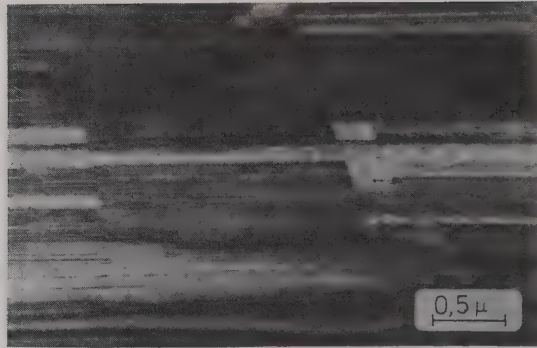
c)



d)

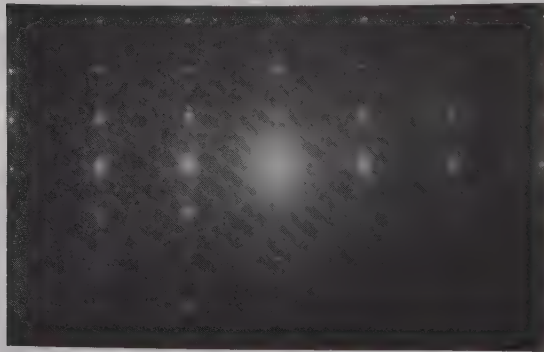
Abb. 57 Elektronenmikroskop. Untersuchung der Legierung $\text{CoNi}_{29}\text{Pd}_2$ nach potentiostatischer Korrosion;
($n/10 \text{ NaCl}$, $\text{pH} = 2$, 15 min, 85 mV).

a)



CoNi₂₄Pd₂ hP.-Platten (dunkel) in kfz.-Matrix (hell).

b)



CoNi₂₄Pd₂ Feinbereichs-Elektronenbeugung in den hP.-Platten des obigen Bildes.

	x	•	•	x	•	•	x
	•	•	•	•	•	•	•
	x	•	•	x	•	•	x
	•	•	•	•	•	•	•
c)	x	•	•	x	•	•	x
	•	•	•	•	•	•	•
	x	•	•	x	•	•	x
	•	•	•	•	•	•	•
	x	•	•	x	•	•	x

Indizierung des obigen Beugungsbildes, $[10\bar{1}0]$ ist Foliennormale.
Feinstruktur der hP.-Martensitplatten.

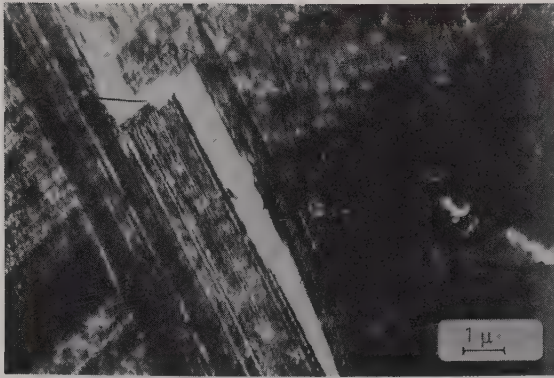


Abb.59 Elektronenmikroskopische Durchstrahlung (Hellfeld) einer dünnen Folie der Legierung CoNi₂₄Pd₂, die 1/2 h in n/10 NaCl bei -5 mV korrodiert wurde.

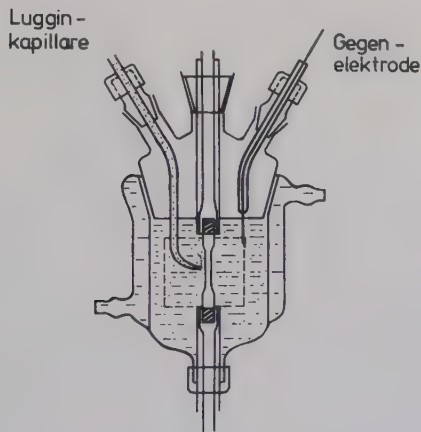


Abb.60 Meßzelle für Spannungskorrosionsversuche

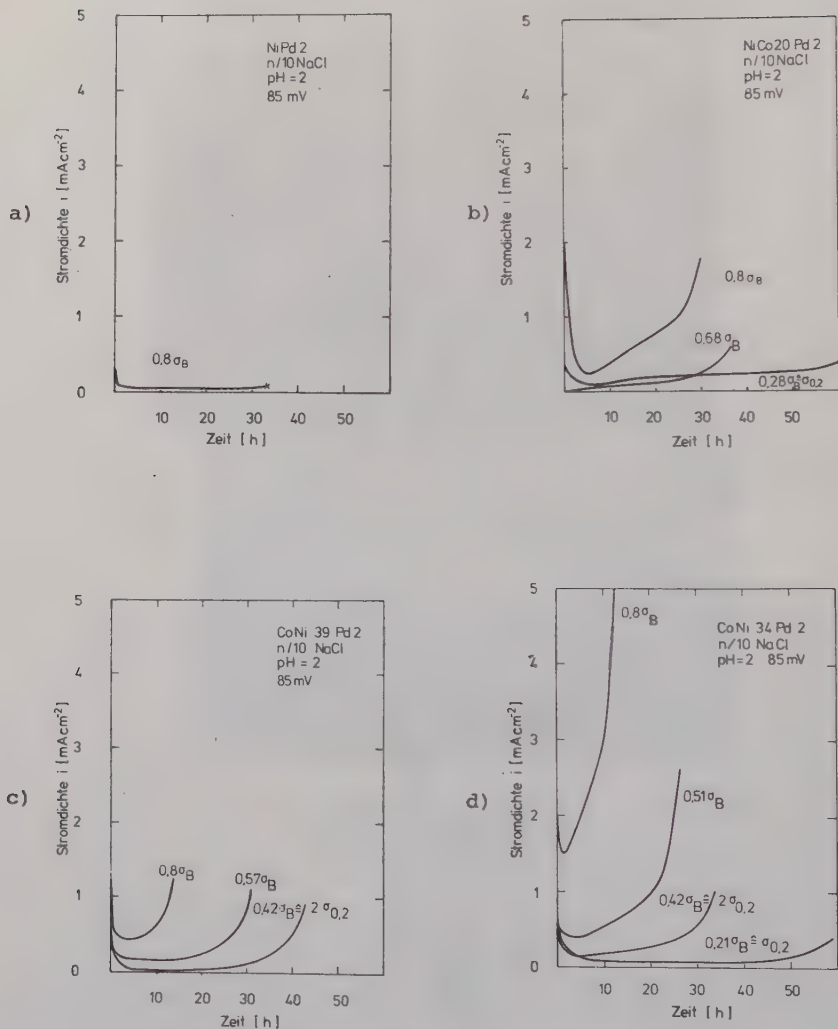


Abb.61 Stromdichte-Zeit-Kurven der Legierungen NiPd2, NiCo20Pd2, CoNi39Pd2 und CoNi34Pd2, ermittelt im SRK-Versuch bei 85 mV und unterschiedlicher Belastung.

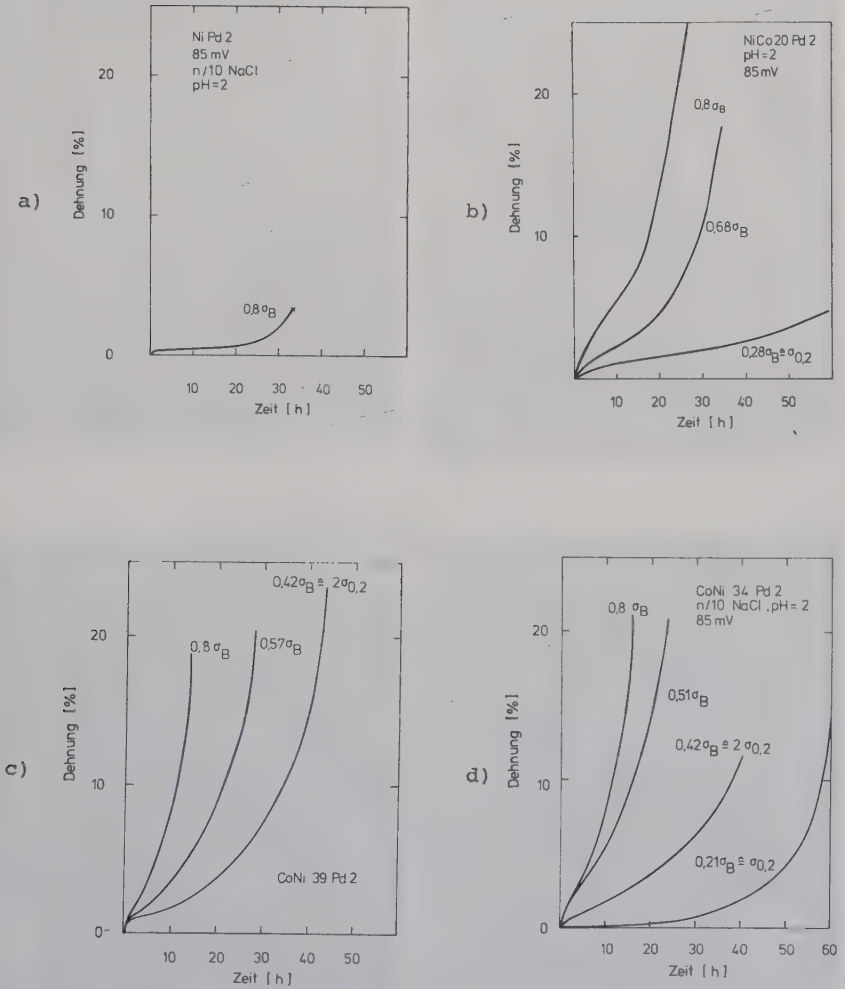
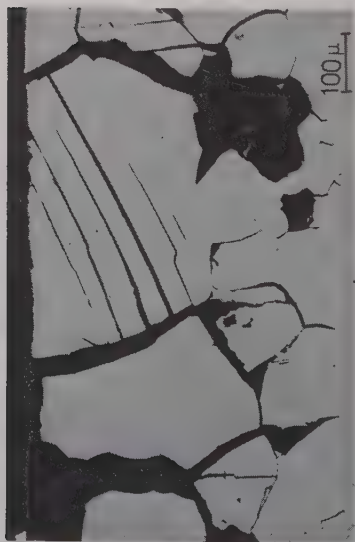


Abb.62 Dehnungs-Zeit-Kurven der Legierung NiPd₂, NiCo₂₀Pd₂, CoNi₃₉Pd₂ und CoNi₃₄Pd₂, ermittelt im SRK-Versuch bei unterschiedlicher mechanischer Belastung.



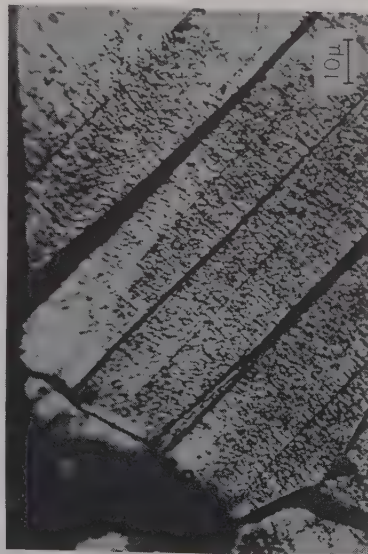
a)

$\sigma = 0,42 \sigma_B$, Versuchsdauer 39 h



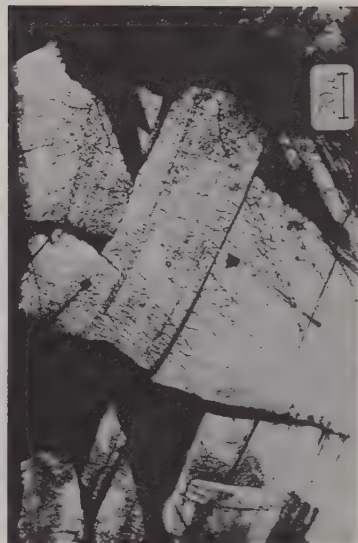
b)

$\sigma = 0,57 \sigma_B$, Versuchsdauer 30 n



c)

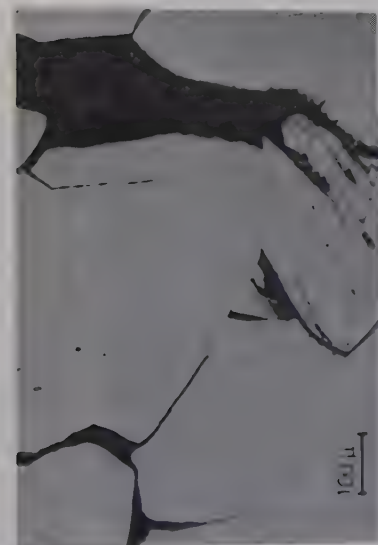
$\sigma = 0,57 \sigma_B$, (Ausschnitt aus Abb.b)



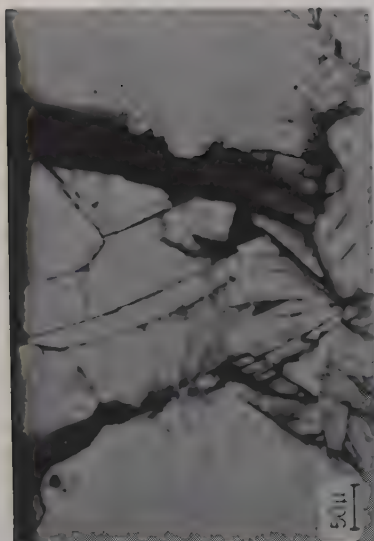
d)

$\sigma = 0,8 \sigma_B$, Versuchsdauer 27 h

Abb. 63 Rißbildung in der Leg. Co-Ni39-Pd2, SRK-Versuch bei 85 mV und unterschiedlicher Normspannung



$\sigma = 0,21 \sigma_B$, Versuchsdauer 62 h



$\sigma = 0,42 \sigma_B$, Versuchsdauer 34 h



$\sigma = 0,51 \sigma_B$, Versuchsdauer 27 h

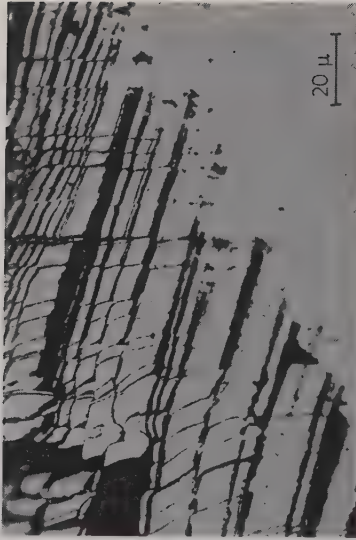


$\sigma = 0,8 \sigma_B$, Versuchsdauer 15,7 h

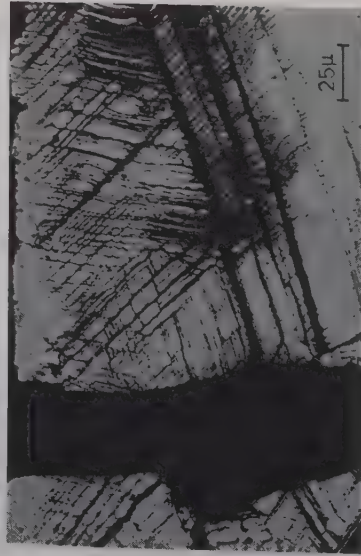
Abb. 64 Rißbildung in der Leg. CoNi 34-Pd2, SNG-Versuch bei 65 m' und unterschiedlicher Normspannung.



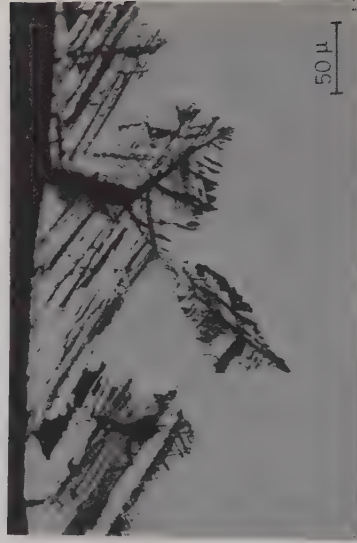
$\sigma = 0,19 \sigma_B$, Versuchsdauer



$\sigma = 0,38 \sigma_B$, Versuchsdauer 36 h



$\sigma = 0,516 \sigma_B$, Versuchsdauer 25 h



$\sigma = 0,8 \sigma_B$, Versuchsdauer 5 h

Abb. 65 Rißbildung in der Leg. Co-Ni27-Pd2, SRK-Versuch bei 85 mV und unterschiedlicher Nennspannung.

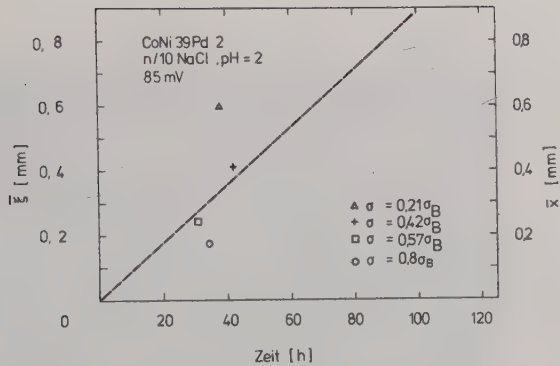


Abb.66 Mittlere Eindringtiefe ξ der Risse im SRK-Versuch, verglichen mit der Eindringtiefe x der IK (gestrichelte Gerade), CoNi39Pd2.

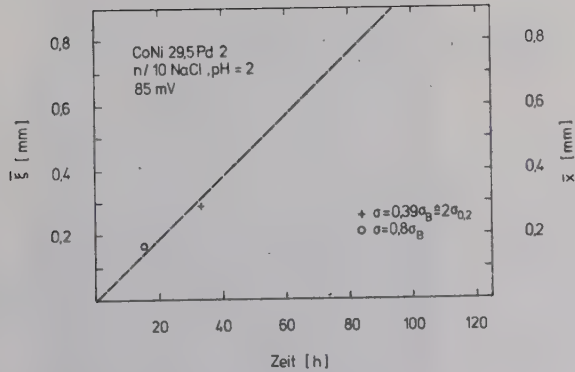


Abb.67 Mittlere Eindringtiefe ξ der Risse im SRK-Versuch, verglichen mit der Eindringtiefe x der IK (gestrichelte Gerade), CoNi29,5Pd2.

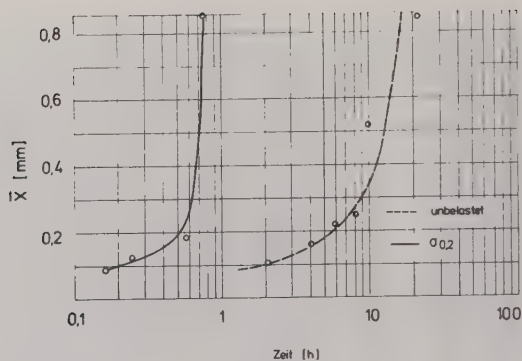


Abb. 68

Mittlere Eindringtiefe $\bar{x}$ von SRK-Rissen (ausgezogene Linie) und der IK (gestrichelte Linie) als Funktion der Zeit. NiPd10, 2 % FeCl₃.

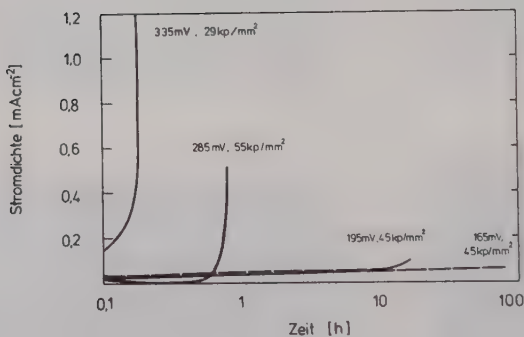


Abb. 69

Strömdichte im SRK-Versuch als Funktion der Zeit. CoNi27Pd1L, n/10 NaCl, pH = 2

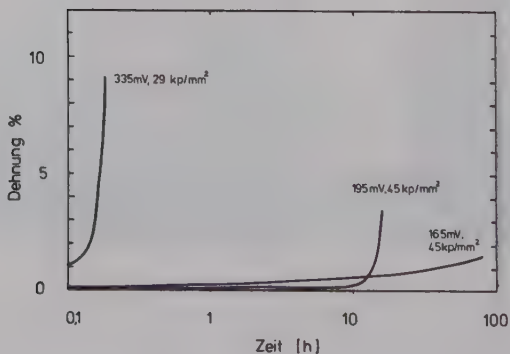


Abb. 70

Dehnung im SRK-Versuch als Funktion der Zeit. CoNi27Pd10, n/10 NaCl, pH = 2

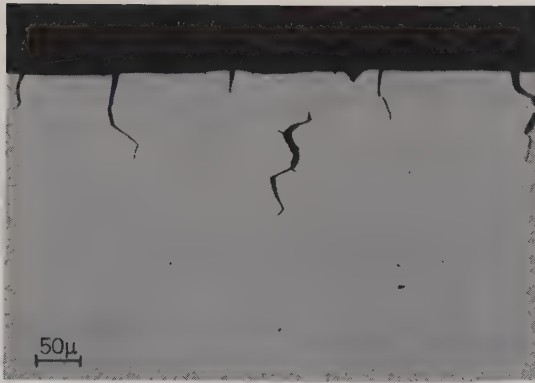


Abb.71 Interkristalline Spannungsrißkorrosion in der
Legierung CoNi27Pd10.
n/10 NaCl, pH = 2, 285 mV, 69,3 kp/mm²

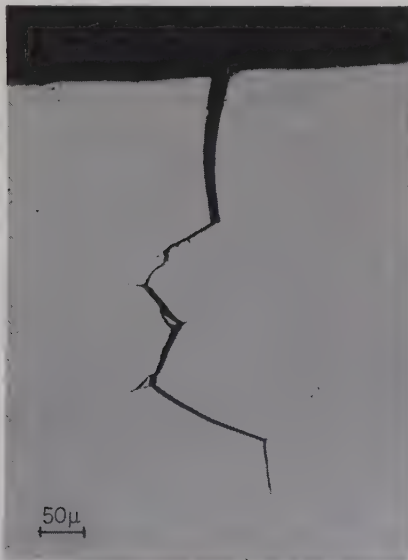


Abb.72 Interkristalline Spannungsrißkorrosion in der
Legierung CoNi15Pd10.
n/10 NaCl, pH = 2, 240 mV, 45 kp/mm²

LEBENS LAUF

Am 30. 5. 1943 wurde ich, Hermann Kaiser, als Sohn des Buchdruckermeisters Hermann Kaiser und seiner Ehefrau Lina, geb. Müller, in Stuttgart geboren.

Dort besuchte ich von 1949 bis 1953 die Volksschule und ab 1953 das Gottlieb-Daimler-Gymnasium, an dem ich 1962 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Sommersemester 1962/63 bis zur Ablegung der Diplom-Vorprüfung 1965 studierte ich Chemie an der Universität Stuttgart. Daran anschließend spezialisierte ich mich auf die Fachrichtung Metallkunde und legte im November 1969 die Diplomhauptprüfung in diesem Fach ab.

Im selben Jahr begann ich am Max-Planck-Institut für Metallkunde in Stuttgart mit der vorliegenden Dissertation. 1970 wurde ich wissenschaftlicher Assistent am Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart.

Nach der Berufung des Institutleiters, Prof.Dr.H.-J.Engell an das M.P.I. für Eisenforschung konnte ich 1971 meine Arbeit am Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen-Nürnberg bei Herrn Prof.Dr.H.Kaesche fortsetzen. Seit 1974 bin ich dort als akademischer Rat tätig, 1976 wurde ich zum akademischen Oberrat ernannt.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990